

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et génie biotechnologique

ÉTUDE DE LA CONVERSION α VERS β D'UN MINÉRAI DE SPODUMÈNE

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

Alexandra SHOUCRI

Jury : Professeur Ryan GOSSELIN
 Professeur Amhed MASLOUHI
 Professeur Gervais SOUCY (directeur)

*« Le génie est 1 % d'imagination et 99 % de transpiration »
~ Thomas Edison ~*

*« If we knew what it was that we were doing, it would not be called research, would it? »
~ Albert Einstein ~*

RÉSUMÉ

L' α -spodumène, soit α -LiAlSi₂O₆ est un aluminosilicate de lithium qui provient d'une roche magmatique appelée pegmatite. Le minerai de spodumène est traité en industrie afin d'en extraire son contenu en lithium. Après purification, le minerai de spodumène est calciné afin d'activer la conversion irréversible de sa phase α (monoclinique) vers sa phase β (tétragonale), pour en extraire le lithium.

Les objectifs de ce projet sont d'étudier dans la conversion α vers β d'un minerai de spodumène dans un four rotatif en fonction des différents paramètres opératoires (température, temps, concentration de spodumène, concentration d'eau), en utilisant les résultats des méthodes de caractérisation de la diffraction de rayons X (DRX) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces méthodes sont rapides, permettent de prédire et suivre le comportement thermique d'un minerai de spodumène lors de son traitement dans un four rotatif.

L'analyse par DRX démontre la complexité minéralogique des différents échantillons étudiés avant leur calcination. Les données de DRX du β -spodumène permettent de quantifier le taux de conversion calculé de l' α vers le β spodumène, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Les courbes de DSC présente toutes les transformations se déroulant dans les échantillons, ainsi que la conversion du spodumène (vers 1010 °C) et la liquéfaction du matériel (qui débute vers 1060 °C). Les courbes de DSC illustrent convenablement le modèle thermique qu'adopterait un échantillon durant son traitement thermique.

À partir des résultats de la caractérisation, une étude thermodynamique sur la pegmatite de spodumène a permis de développer les diagrammes de phases pseudo-binaires. Selon les modèles simplifiés, le système spodumène-albite-quartz atteint un eutectique à 1060 °C, le système spodumène-microcline-quartz atteint le sien à 1171 °C, tandis que l'eutectique système albite-microcline-quartz est à 930 °C.

Un four rotatif d'échelle laboratoire a permis l'étude de l'effet de la température, du temps de résidence, du taux d'humidité et de la concentration de spodumène. Les résultats montrent que le taux de conversion calculé diminue lorsque la concentration d'impureté ou la concentration d'eau dans le système augmente. Aussi, le taux de conversion calculé augmente en fonction de la température et le temps. Cependant, en cas de liquéfaction du matériel durant le traitement thermique, le taux de conversion diminue considérablement avec la liquéfaction du matériel. Ce dernier influence la formation d'agglomérat dans le four rotatif et résulte en une vitrification du matériel. Finalement, les conditions optimales de la conversion d'un minerai de spodumène dans le four rotatif sont à 1050 °C pour un temps de résidence de 15 minutes.

Mots-clés : Spodumène, conversion thermique, diffraction de rayons X, calorimétrie différentielle à balayage, quantification

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche, le Professeur Gervais Soucy, pour m'avoir orienté, conseillé et aidé. Il y a eu plusieurs obstacles qui se sont présentés durant ce projet de recherche, et je le remercie pour m'avoir écouté et orienté lorsque le doute semait. Je voudrais aussi remercier l'organisme Mitacs et mon partenaire industriel Québec Lithium inc. Grâce à leurs efforts, ils m'ont permis d'avoir un soutien financier essentiel durant la réalisation de ce projet.

J'adresse mes sincères remerciements à tout le corps professoral du département, tous les professionnels de recherche, ainsi qu'au personnel du CCM qui m'ont aidé durant ce parcours. Leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions depuis le début de cette aventure. J'aimerais particulièrement remercier Messieurs Alireza Hekmat-Ardakan et Carl St-Louis qui ont pu me consacrer leurs temps pour répondre à mes questions durant mes recherches. Je tiens aussi à remercier Messieurs André Bilodeau et Denys Pinard pour leurs assistances techniques durant le projet. Je dois beaucoup à leur dévouement et à leur intelligence.

Je remercie spécialement mes très chers parents, Magdi et Fayza, qui ont beaucoup sacrifié pour l'éducation de leurs enfants. Dès mon plus jeune âge, ils m'ont appris que « le travail est un trésor » et qu'il faut lutter et ne pas perdre espoir durant son parcours. *Life is a road, a road with no map. So, push forward.* Je serai éternellement reconnaissante envers eux pour leur amour, leur encouragement et leur sagesse.

Je n'oublie pas mes sœurs, Marie-Rose et Sarah, pour leur générosité et leur soutien, et malgré leurs horaires chargés, elles étaient toujours prêtes à me rencontrer. Je me considère chanceuse de connaître deux femmes aussi attentives, courageuses et persévérantes, toujours avides d'apprendre, de discuter, de partager et d'aller plus loin. Ensemble, elles sont de véritables modèles pour moi et je les admire.

À mes chers amis et collègues, je vous remercie énormément pour le temps que vous m'avez accordé, ainsi que les nombreux échanges et vos chaleureux encouragements, et en particulier à Mesdames Nana-Aishetu Momoh, Sanaz Safa et Vilayphone Vilaysouk, et Messieurs Marc-André Coulombe et Marc-Antoine Lauzon.

Et merci à tous ceux et celles qui resteront toujours proches, dans mon cœur, malgré la distance qui s'impose entre nous. Je serai à jamais reconnaissante de votre amitié, de votre amour et de votre soutien inconditionnel (vous m'avez tant enduré durant toutes ces années d'amitié!). *People, you know who you are and may the force of the Hubert be with you.*

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LEXIQUE.....	xi
LISTE DES SYMBOLES	xiii
LISTE DES ACRONYMES.....	xv
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.1.1 Pertinence du lithium	2
1.1.2 Antécédents du processus de conversion du spodumène.....	4
1.2 Définition du projet de recherche	5
1.3 Hypothèses de recherche	8
1.3.1 Hypothèses sur les techniques de caractérisation.....	8
1.3.2 Hypothèse sur le traitement thermique du minerai de spodumène	9
1.3.3 Hypothèse sur le taux de conversion.....	9
1.4 Objectifs de recherche	10
1.5 Contributions originales	11
1.5.1 État de l'art sur le spodumène	11
1.5.2 Étude sur la pegmatite de spodumène	12
1.5.3 Étude sur le minerai de spodumène.....	12
1.6 Plan du document	13
CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART	15
2.1 Procédés de recouvrement du lithium	15
2.2 Origine du spodumène.....	16
2.3 Historique de l'industrie du spodumène.....	21
2.4 Traitement thermique du spodumène dans un four rotatif	24
2.4.1 Mécanisme de conversion du spodumène.....	24
2.4.2 Modèle sur le transfert de chaleur dans un FRCD	25
2.5 Conversion du spodumène	27
2.6 Conclusion.....	35
CHAPITRE 3 - MÉTHODOLOGIE	37
3.1 Introduction	37
3.2 Techniques de caractérisation.....	38
3.2.1 Étude de la composition élémentaire	38
3.2.2 Étude des phases	39
3.2.3 Étude du changement des phases	41
3.3 Préparation des échantillons	42
3.4 Procédure expérimentale	42
3.4.1 Four stationnaire.....	43
3.4.2 Fours rotatifs.....	44
3.5 Quantification de la conversion.....	46

3.6	Étude thermodynamique des phases.....	49
3.7	Conclusion	56
CHAPITRE 4 - PEGMATITE DE SPODUMÈNE		57
4.1	Introduction.....	57
4.2	Présentation des échantillons.....	59
4.3	Procédure expérimentale	60
4.4	Résultats de la caractérisation.....	60
4.4.1	Étude de la composition élémentaire.....	60
4.4.2	Étude des phases.....	61
4.4.3	Étude des changements de phase.....	67
4.5	Résultats de l'étude thermodynamique.....	74
4.5.1	Système quartz-albite-spodumène	76
4.5.2	Système quartz-microcline.....	80
4.5.3	Système quartz-albite-microcline	82
4.5.4	Résumé de l'étude thermodynamique.....	85
4.6	Discussion.....	85
4.7	Conclusion	91
CHAPITRE 5 - ÉTUDES PRÉLIMINAIRES.....		95
5.1	Préparation des échantillons	95
5.2	Quantification de la conversion	96
5.3	Procédure expérimentale	96
5.3.1	Four stationnaire.....	97
5.3.2	Four rotatif avec un D_i de 2,54 cm.....	98
5.4	Résultats de la caractérisation.....	99
5.4.1	Étude de la composition élémentaire.....	99
5.4.2	Étude des phases.....	99
5.4.3	Étude des changements de phase.....	104
5.5	Résultats du traitement thermique des minerais de spodumène	110
5.5.1	Calcination dans le four stationnaire.....	111
5.5.2	Calcination dans un four rotatif avec un tube de quartz de D_i de 2,54 cm	114
5.6	Conclusion	118
CHAPITRE 6 - MINERAI DE SPODUMÈNE.....		121
6.1	Préparation des échantillons	122
6.2	Quantification de la conversion	122
6.3	Procédure expérimentale	123
6.4	Résultats de la caractérisation.....	124
6.4.1	Étude de la composition élémentaire.....	124
6.4.2	Étude des phases.....	125
6.4.3	Étude des changements de phase.....	130
6.5	Taux de conversion et traitement thermique	131
6.5.1	Effet de la température	131
6.5.2	Effet du temps de résidence	133
6.5.3	Effet de l'humidité.....	134
6.5.4	Effet de la concentration de spodumène.....	135
6.6	Discussion.....	138
6.7	Conclusion	145
CHAPITRE 7 - CONCLUSION.....		147
LISTE DES RÉFÉRENCES.....		151

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Répartition des différentes applications à base de lithium [Blazy et Jdid, 2011]	3
Figure 2.1 : Diagramme de phase développé en fonction de la température Tiré de Roy et al, 1950.....	18
Figure 2.2 : Images par MEB de 2 particules de spodumène ayant une phase α (gauche) et une phase β (droite).....	20
Figure 2.3 : Coupes axiale (gauche) et transversale (droite) d'un FRCD à contrecourant Tiré de Boateng, 2008 et Boateng et Barr, 1996.	26
Figure 3.1 : Four rotatif avec tube (gauche) et porte-échantillon (droite) de 2,54 cm de large	43
Figure 3.2 : Four rotatif utilisant un tube de quartz avec un diamètre interne de 2,54 cm	45
Figure 3.3 : Four rotatif d'échelle laboratoire ayant un Di de 6,70 cm.....	46
Figure 4.1 : Coupe transversale d'un échantillon de pegmatite brut qui regroupe les échantillons de calibration P1 (vert), P2 (rouge) et P3 (bleu)	59
Figure 4.2 : Échantillons de calibration P1 (gauche), P2 (centre) et P3 (droite).....	60
Figure 4.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon A à pression atmosphérique.....	62
Figure 4.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon RC à pression atmosphérique	63
Figure 4.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P1 à pression atmosphérique	64
Figure 4.6 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P2 à pression atmosphérique	65
Figure 4.7 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P3 à pression atmosphérique	66
Figure 4.8 : Courbe de DSC de l'échantillon A sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C	67
Figure 4.9 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration RC sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C.....	69
Figure 4.10 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P1 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	70
Figure 4.11 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P2 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	71
Figure 4.12 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P3 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	72
Figure 4.13 : Courbe de DSC de l'échantillon C sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C, selon différentes méthodes de préparation. Les trois courbes présentées sont celles de l'échantillon C (en pointillé noir), de la phase magnétique de l'échantillon C (vert) et de la phase non-magnétique de l'échantillon C (violet).....	75
Figure 4.14 : Diagramme de phase pseudo-binaire du quartz et albite, avec une concentration de spodumène de 40 % (m/m) à pression atmosphérique.....	76
Figure 4.15 : Diagramme de phase pseudo-binaire du quartz et microcline, avec une concentration de spodumène de 40 % (m/m) à pression atmosphérique	81
Figure 4.16 : Diagramme de phase pseudo-binaire du microcline et de l'albite, avec une concentration de quartz de 50 % (m/m) à pression atmosphérique	82
Figure 4.17 : Variation du pourcentage massique de la phase liquide en fonction de la température et de la composition initiale du mélange quartz-albite-microcline à pression atmosphérique.....	84
Figure 4.18 : Courbe de DSC du mélange de calibration P2 et P3 (noir) et de l'échantillon de calibration P2 (pointillé noir) sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C	86
Figure 4.19 : Courbe de DSC du mélange de calibration P1 et P2 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	87
Figure 4.20 : Courbe de DSC du mélange de calibration P1 et P3 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	89
Figure 5.1 : Présentation des objectifs pour chacun des modes de calcination.....	97
Figure 5.2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon B à pression atmosphérique	100

Figure 5.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon C à pression atmosphérique	101
Figure 5.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon D à pression atmosphérique	102
Figure 5.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E à pression atmosphérique	103
Figure 5.6 : Courbe de DSC de l'échantillon B sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C.....	105
Figure 5.7 : Courbe de DSC de l'échantillon C sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C.....	106
Figure 5.8 : Courbe de DSC de l'échantillon D sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C	107
Figure 5.9 : Courbe de DSC de l'échantillon E sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C.....	108
Figure 5.10 : Démonstration de l'effet de la température et de la concentration de spodumène sur la conversion des échantillons B (noir) et D (gris).....	111
Figure 5.11 : Démonstration de l'effet du temps de résidence sur la conversion de l'échantillon C, pendant 15 minutes (noir) et 30 minutes (gris).....	113
Figure 5.12 : Démonstration de l'effet de la température en mode rotatif sur la conversion de l'échantillon C	115
Figure 5.13 : Courbe de DSC de quatre échantillons calcinés dans le four rotatif (950 °C en vert, 1025 °C en violet, 1050 °C en bleu, 1100 °C en orange) pendant 15 minutes, par rapport à l'échantillon D (pointillés noirs), sous atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C.	117
Figure 6.1 : Échantillons de calibration PH (gauche), GN (centre) et BL (droite)	122
Figure 6.2 : Conditions opératoires à étudier sur la conversion α vers β du spodumène	123
Figure 6.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon F à pression atmosphérique.....	126
Figure 6.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration BL à pression atmosphérique	127
Figure 6.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration GN à pression atmosphérique	128
Figure 6.6 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration PH à pression atmosphérique	129
Figure 6.7 : Courbe de DSC de l'échantillon F sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C	130
Figure 6.8 : Démonstration de l'effet de la température sur la conversion de l'échantillon de 2,97 % m/m Li ₂ O	132
Figure 6.9 : Démonstration de l'effet du temps de résidence sur la conversion de l'échantillon concentré de 2,97 % m/m Li ₂ O, pendant 7 minutes (noir) et 15 minutes (gris).....	133
Figure 6.10 : Démonstration de l'effet de l'humidité sur la conversion de l'échantillon de 2,97 % m/m Li ₂ O, à 1035 °C pendant 15 minutes	134
Figure 6.11 : Photos de la sortie du four rotatif pour un traitement à 1050 °C pendant 15 minutes, durant la première heure (gauche) et après la première heure (droite).....	136
Figure 6.12 : Démonstration de l'effet de la concentration de spodumène sur la conversion des échantillons de 1,41 % m/m Li ₂ O et de 2,97 % m/m Li ₂ O	137
Figure 6.13 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration BL sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C	140
Figure 6.14 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration GN sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C	141
Figure 6.15 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration PH sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C	142
Figure 6.16 : Courbe de DSC du mélange PH-BL-GN sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C.....	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Présentation des étapes dans le cadre de ce projet de recherche	11
Tableau 2.1 : Présentation des principales différences entre les phases α et β du spodumène	20
Tableau 2.2 : Estimation mondiale des dépôts de lithium (Mt) provenant du spodumène	23
Tableau 2.3 : Résultats de l'étude menée par Fraas et Ralston en 1937	28
Tableau 2.4 : Résultats de l'extraction du lithium à partir du β -spodumène dans le brevet déposé par Ellestad et Leute en 1948 et 1950	30
Tableau 3.1 : Paramètres opératoires des analyses DRX pour les échantillons avant et après le traitement thermique	40
Tableau 3.2 : Échantillons utilisés dans le cadre de cette étude	42
Tableau 3.3 : Premiers pics de DRX caractéristiques aux phases de spodumène étudiées	47
Tableau 4.1 : Résultats de l'analyse élémentaire de l'échantillon A par ICP-MS	61
Tableau 4.2 : Température de conversion de spodumène pour l'échantillon A et les échantillons de calibration RC et P1	73
Tableau 4.3 : Composition de la phase liquide à 1060 °C pour 40 % m/m de spodumène	77
Tableau 4.4 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante de spodumène	79
Tableau 4.5 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante d'albite	79
Tableau 4.6 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante de quartz	80
Tableau 4.7 : Variation de la phase liquide au point eutectique en absence de spodumène	80
Tableau 5.1 : Échantillons calcinés dans le four stationnaire	98
Tableau 5.2 : Échantillons calcinés dans le four rotatif avec un Di de 2,54 cm	99
Tableau 5.3 : Résultats de la concentration massique d'oxyde de lithium pour les échantillons B, C, D et E par ICP-MS	99
Tableau 5.4 : Température de conversion de spodumène pour les échantillons B, C, D et E	104
Tableau 5.5 : Température de liquéfaction finale pour les échantillons B, C, D et E	105
Tableau 6.1 : Échantillons calcinés dans le four rotatif ayant un Di de 6,70 cm	124
Tableau 6.2 : Résultats de l'analyse élémentaire pour l'échantillon F et les échantillons de calibration BL, GN et PH par ICP-MS	125
Tableau 6.3 : Température de liquéfaction finale pour les échantillons F, BL, GN et PH, et pour le mélange PH-BL-GN	144

LEXIQUE

<i>Terme technique</i>	<i>Définition</i>
<i>Aluminosilicate</i>	<i>Minerai composé d'aluminium, d'oxygène et du silicium</i>
<i>État de transition</i>	<i>Énergie d'activation pour la conversion α vers β</i>
<i>Métasomatique</i>	<i>Processus qui altère la formation minérale par l'action de la circulation d'eau chaude minérale souterraine</i>
<i>Pegmatite</i>	<i>Roche formée lors de la solidification du magma</i>
<i>Pneumatolytique</i>	<i>Processus qui altère la formation minérale par l'action d'un gaz émis lors de la solidification du magma</i>
<i>Pyroxène</i>	<i>Inosilicate à double chaîne</i>

LISTE DES SYMBOLES

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
α	<i>Spodumène avant calcination (phase monoclinique)</i>
β	<i>Spodumène après calcination (phase tétragonale)</i>
γ	<i>Phase intermédiaire du spodumène (phase hexagonale)</i>
θ	<i>Angle de diffraction</i>
λ	<i>Longueur d'onde incidente</i>
μ/ρ	<i>Coefficient d'absorption massique</i>
φ	<i>Flux thermique</i>
ρ	<i>Masse volumique</i>
ω	<i>Pourcentage transformé</i>
ω_β	<i>Pourcentage massique de β</i>
$\% \text{ m/m}$	<i>Pourcentage massique</i>
A_{li}	<i>Nombre d'élément l dans l'espèce i</i>
\mathbf{b}_l	<i>Nombre de moles total de l'élément l</i>
C_p	<i>Chaleur spécifique massique</i>
$C_{p_{pc}}$	<i>Chaleur spécifique des produits de combustion</i>
D_i	<i>Diamètre interne</i>
D_p	<i>Diamètre moyen d'une particule</i>
d	<i>Distance interplanaire d'un réseau cristallin</i>
f_{ij}	<i>Fugacité partielle de l'espèce i dans la phase j</i>
f_{ij}^0	<i>Fugacité de l'espèce i dans la phase j à l'état de référence</i>
G	<i>Énergie libre de Gibbs</i>
G_{ij}^0	<i>Énergie libre partielle à l'état de référence</i>
G_j^0	<i>Énergie libre de l'espèce j dans son état de référence</i>
G_f	<i>Début massique de solide rentrant dans le four</i>
G_v	<i>Vitesse massique du gaz</i>
I	<i>Intensité détectée du rayon X</i>
I_0	<i>Intensité transmise du rayon X</i>
K	<i>Constante de vitesse</i>
L	<i>Longueur du four</i>
L_{eut}	<i>Phase liquide au point eutectique</i>
M	<i>Nombre d'espèces présentes condensées</i>
m	<i>Masse</i>
$\dot{m}_{T,z+\Delta z}$	<i>Débit massique à la position axiale $z + \Delta z$</i>
N	<i>Vitesse de rotation</i>
N_c	<i>Nombre de composantes dans les phases mélangées</i>
N_e	<i>Nombre d'éléments</i>
N_p	<i>Nombre de phases mélangées</i>
\mathbf{n}_{ij}	<i>Quantité molaire de l'espèce i dans la phase j</i>
\mathbf{n}_j	<i>Quantité molaire totale de la phase j</i>
ppb	<i>Parties par milliard</i>

Q_{cq}	Flux de chaleur sortant de la paroi extérieure de la coquille
Q_s	Flux de chaleur absorbé par les particules solides
Q_{gen}	Flux de chaleur généré par la flamme
Q_z	Flux de chaleur à la position axiale z
$Q_{z+\Delta z}$	Flux de chaleur à la position axiale $z + \Delta z$
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits
S	Pente
t	Temps de résidence dans le four; temps de calcination
T	Température
$T_{z+\Delta z}$	Température à la position axiale $z + \Delta z$
v_t	Vitesse d'augmentation de la température
x	Épaisseur de pénétration du rayon X monochromatique
$Ca(OH)_2$	Chaux
$CaCO_3$	Carbonate de calcium
$CaAl_2Si_2O_8$	Anorthite
HF	Acide fluorhydrique
HNO_3	Acide nitrique
H_2SO_4	Acide sulfurique
K_2O	Oxyde de potassium
$KAlSi_2O_6$	Leucite
$KAlSi_3O_8$	Microcline
Li_2O	Lithia ou oxyde de lithium
$LiAlSiO_4$	Eucryptite
$LiAlSi_2O_6$	Spodumène
$LiAlSi_4O_{10}$	Pétalite
$LiCl$	Chlorure de lithium
$LiNbO_3$	Niobate de lithium
Li_2CO_3	Carbonate de lithium
$LiOH$	Hydroxyde de lithium
Na_2O	Oxyde de sodium
$NaAlSi_3O_8$	Albite
$NaCl$	Chlorure de sodium
$[Na,K]AlSi_3O_8$	Feldspar
$[X]_2[Y]_{4-6}[Z]_8O_{20}[OH,F]_4$	Mica ($[X]=[K,Na,Ca]$; $[Y]=[Al,Mg,Fe]$; $[Z]=[Si,Al]$)
SiO_2	Quartz, tridymite

LISTE DES ACRONYMES

<i>Acronyme</i>	<i>Définition</i>
<i>ACTITC</i>	<i>A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry</i>
<i>AFT</i>	<i>Ash Test Fusion</i>
<i>ATD</i>	<i>Analyse thermodifférentielle</i>
<i>CAL</i>	<i>Calibration</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffraction de rayons X</i>
<i>DSC</i>	<i>Calorimétrie différentielle à balayage</i>
<i>ECMS</i>	<i>Étude de la Conversion du Minerai de Spodumène</i>
<i>ICP-MS</i>	<i>Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarouge</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopie Électronique à Balayage</i>
<i>MS</i>	<i>Minerai de spodumène</i>
<i>NIST</i>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<i>RC</i>	<i>Référence certifiée du NIST</i>
<i>RPH</i>	<i>Rotation par heure</i>
<i>RPM</i>	<i>Rotation par minute</i>
<i>UV</i>	<i>Ultraviolet</i>
<i>VIS</i>	<i>Visible</i>

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

Les procédés pyrométallurgique et hydrométallurgique sont nécessaires pour le traitement du minerai de spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), dans l'optique d'extraire le lithium pour des procédés industriels.

Le spodumène est un aluminosilicate de lithium retrouvé dans la roche de pegmatite. En théorie, il possède un pourcentage massique de 8,03 d'oxyde de lithium (% m/m Li_2O), mais est habituellement retrouvé à environ 7,0 % m/m Li_2O en raison de quelques sites de lithium substitués par le sodium (Na) ou le potassium (K) [Blazy et Jdid, 2011], [Clarke, 2013], [Fraas et Ralston, 1937], [Garrett, 2004], [Mast, 1989] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Dans sa forme native, la microstructure du spodumène détient un réseau de Bravais monoclinique et se réfère à l' α -spodumène. Sa structure cristalline est très dense, ce qui résulte en une particule peu poreuse et étanche à tous les liquides, même les acides [Botto, I. L *et al*, 1976 a]. Sa masse volumique est calculée à 3200 kg/m^3 . L' α -spodumène est difficilement friable et il possède une dureté de 6,5 à 7 sur l'échelle de Mohs. Ce composé est donc très abrasif et il peut user plus rapidement les équipements de broyage [RRUFF, 2001] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Afin d'extraire le lithium, l' α -spodumène doit subir une transformation de phase qui est activée par la chaleur. Le minerai doit être chauffé à température élevée, entre 850°C et 1200°C , pour au moins 30 minutes [Fraas & Ralston, 1937], [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Lu, 2005], [Mellor, 1930] et [White et McVoy, 1958], et sa structure cristalline se convertit vers un réseau de Bravais de type tétragonale : il se nomme alors β -spodumène. Cette conversion est irréversible. Une phase intermédiaire de type hexagonale, appelée γ -spodumène, a été documentée et apparaît vers 800°C lorsque l' α -spodumène a été suffisamment broyé avant son traitement thermique. La transformation de l' α -spodumène vers γ -spodumène est, par contre, réversible [Gasalla *et al*, 1987] et [Gasalla et Pereira, 1990]. Puis, la température de liquéfaction du spodumène se retrouve dans les alentours de 1450°C [Gasalla et Pereira, 1990] et [Mellor, 1930].

À l'origine, le spodumène a été formé dans des sites d'enrichissement de lithium, où la pegmatite s'est cristallisée grâce au fractionnement du magma en fusion [Blazy et Jdid, 2011] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. Avec le refroidissement progressif de la pegmatite, le lithium a migré vers les phases fondues de plus faible viscosité pour se solidifier sous forme de spodumène. Selon Wietelmann et Bauer, la pegmatite de spodumène peut aussi former dans sa matrice du quartz (SiO_2), le feldspar ($[\text{Na},\text{K}]\text{AlSi}_3\text{O}_8$) et le mica ($[\text{K},\text{Na},\text{Ca}]_2[\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}]_{4-6}[\text{Si},\text{Al}]_8\text{O}_{20}[\text{OH},\text{F}]_4$), tout dépendamment des éléments disponibles lors de la solidification. La concentration du spodumène dans la pegmatite peut donc varier en fonction des sites d'exploitation. Typiquement, sa concentration varie entre 0,9 % m/m Li_2O et 5,0 % m/m Li_2O [Fraas et Ralston, 1937], [Jaskula, 2013], [Mast, 1989], [Talens Peiro *et al*, 2013] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

1.1.1 Pertinence du lithium

Le lithium est le troisième élément du tableau périodique, donc est de petite masse. Ce métal est très rare, et la croûte terrestre en possède seulement une concentration massique de 17 ppm [Clarke, 2013]. L'avantage énergétique du lithium est son faible rayon ionique. Il offre une meilleure énergie d'ionisation pour son électron de valence, et ceci influence directement la variation de potentiel électrique possible. Conséquemment, le lithium métal est considéré comme étant très réactif, malgré qu'il le soit moins que les autres métaux alcalins [Wietelmann et Bauer, 2000]. Les piles de lithium offrent donc un excellent potentiel électrochimique en raison de son ratio énergie-masse qui est de toute évidence très particulière et précieuse.

L'industrie chimique a atteint un point tournant, depuis la fin du siècle dernier, avec le développement des piles de lithium, dans le but de diminuer la consommation des carburants fossiles des automobiles. En effet, la prise de conscience pour la dégradation de l'environnement, l'augmentation du prix des carburants fossiles et le réchauffement climatique ont causé un intérêt grandissant pour ce type de véhicule. Le besoin d'une nouvelle source énergétique est donc primordial.

Les piles de lithium occupent désormais une place prédominante sur le marché de l'électronique. Ce type de batterie est utilisé chez les fabricants de cellulaires, de portables, et plus récemment, les automobiles hybrides et électriques. Ces dernières sont de plus en plus en demande sur le marché mondial.

Un des nombreux exemples de composé chimique utilisé dans les cathodes des piles est le carbonate de lithium, soit Li_2CO_3 . Ce dernier peut être produit à partir de différentes sources de lithium, comme les saumures naturelles, les pegmatites, et les sédiments [Blazy et Jdid, 2011] et [Gabra et Torma, 1977].

Le lithium est aussi utilisé dans plusieurs types d'applications. Par exemple, le carbonate de lithium (Li_2CO_3) était utilisé dans l'industrie du verre et de la céramique, dans des mélanges d'aluminosilicates. L'ajout de ce composé permet de diminuer la viscosité, la température de fusion et l'expansion thermique du matériel calciné. De plus, le Li_2CO_3 avec une pureté au-dessus de 99,7 % de lithium est un ingrédient actif dans les comprimés oraux pour traiter certaines maladies psychiatriques [Wietelmann et Bauer, 2000]. L'usage du lithium est présenté dans la Figure 1.1, pour 2009, à travers différents secteurs industriels, selon les données de Blazy et Jdid publiées en 2011.

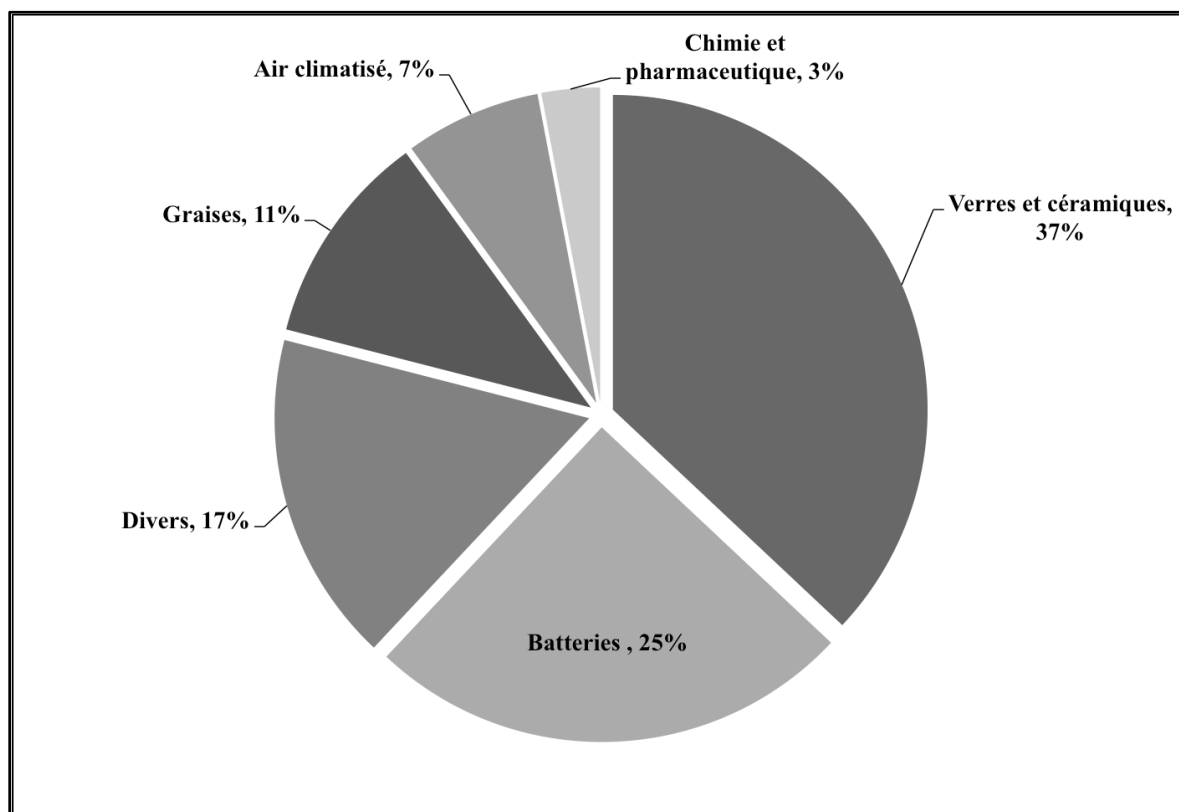


Figure 1.1 : Répartition des différentes applications à base de lithium [Blazy et Jdid, 2011]

L'industrie des batteries ainsi que celle des verres et céramiques remportent ensemble plus de 60 % du marché du lithium, en 2009. Selon les estimations calculées, de

2009 à 2019, la demande en carbonate de lithium pour l'industrie des batteries risque de quintupler. Les prévisions de croissance pour celles des autres industries semblent augmenter, quant à elles, linéairement en fonction du taux de croissance de la population [Anderson, 2011].

1.1.2 Antécédents du processus de conversion du spodumène

Plusieurs auteurs se sont penchés sur le spodumène et sa conversion après sa découverte au début du 19^e siècle. C'est aussi alors que le lithium a été identifié. Les différentes études sont davantage exposées dans le chapitre 2. Les températures de conversion et de liquéfaction du minerai varient selon les auteurs et semblerait être une indication de la variabilité du minerai, mais aussi une imprécision des méthodes d'analyse employées antérieurement.

Malgré que les études antérieures ne soient pas nombreuses, elles ont montrées que le spodumène possède un potentiel remarquable à résister à des hautes températures (son point de fusion est de 1423 °C), et à posséder un faible coefficient d'expansion thermique ($\sim 9 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 20 °C et 1000 °C) [Bayuseno *et al*, 1999], [Ebensperger *et al*, 2005], [Haigh, 1997], [Knickerbocker *et al*, 1989] et [Rawlings, 2006]. Éventuellement, il a été documenté qu'en mélangeant du β -spodumène ou du carbonate de lithium au matériel calciné dans l'industrie du verre et de la céramique, la température de liquéfaction du matériel diminuait. Grâce à cette diminution de la consommation énergétique, et conséquemment des coûts de production, ceci a assuré la place du spodumène sur le marché du verre et de la céramique jusqu'à la fin des années 1950. Malgré cela, les coûts de production étaient trop dispendieux, comparativement aux autres sources de lithium, comme le chlorure de lithium (LiCl) à partir des saumures, qui représentent plus de 50 % des réserves mondiales exploitables de lithium [Schmidt, 2010].

Vers la fin du 20^e siècle, le spodumène a repris de l'importance en industrie, en raison de l'industrie des batteries de lithium, en particulier pour la production de carbonate de lithium. Pour en arriver à cette fin, la conversion α vers β du spodumène est nécessaire pour l'extraction du lithium.

Théoriquement, la cristallisation de la phase β peut avoir lieu à partir de 732 °C. Cependant, elle se fait à partir d'un mélange vitreux des oxydes de lithium, d'aluminium et de silicium, qui a été chauffé à 1500 °C pendant au moins six heures [Choi et Kang, 2009],

[Hatch, 1943] et [Wang, 1987]. De façon générale, le traitement thermique est pratiqué au-delà de 950 °C, pour atteindre une conversion dans un temps raisonnable, soit entre 15 minutes et 30 minutes. Cette étape peut se faire soit dans un four stationnaire dans des creusets d'alumine, par exemple, ou en mode continu comme dans un four rotatif. Ce dernier est le plus utilisé en industrie puisqu'il est possible d'avoir un contrôle adéquate sur la température et une uniformité de la distribution de la chaleur sur l'ensemble de l'unité [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954] et [Fraas & Ralston, 1937]. En effet, plusieurs installations industrielles à travers le monde traitant le spodumène utilisent le four rotatif comme unité de calcination, pour des concentrés de spodumène variant de 2,0 % m/m Li₂O à 4,0 % m/m Li₂O [Garrett, 2004].

Comme tout minerai traité dans un four rotatif, la première étape consiste à un préchauffage pour retirer l'humidité autour des particules, suivi d'une étape de calcination du minerai à une température désirée. C'est à cette étape que se produit la conversion α vers β du spodumène. Pour finir, une étape de refroidissement du minerai est nécessaire afin de poursuivre les étapes subséquentes de lixiviation qui se déroulent à des températures inférieures à 500 °C [Saidur *et al*, 2011].

Le seul désavantage majeur des études antérieures portant sur la conversion du spodumène est qu'elles ne considèrent pas l'impact des impuretés sur le traitement thermique. La majorité des études antérieures sont basées sur des composés purs de spodumène et celles analysant les composés dilués n'étudient pas l'effet des impuretés sur le traitement thermique ou la conversion du spodumène. En effet, puisque la composition minéralogique des sites d'exploitation varie énormément, l'ajout d'impureté dans le procédé de calcination est inévitable.

Avec la haute variabilité du minerai, il est nécessaire d'avoir des méthodes pour prédire et suivre la conversion en fonction des paramètres opératoires du four.

1.2 Définition du projet de recherche

Selon la littérature et les différentes applications industrielles actuelles, la calcination est typiquement effectuée dans un four rotatif, où un chauffage direct est appliqué sur le minerai, à partir d'une source d'énergie fossile (méthane, propane, charbon, etc.).

Le minerai de spodumène est naturellement retrouvé à proximité de différentes espèces minéralogiques qui sont aussi récupérées lors de l'extraction minière. Ces autres espèces minéralogiques sont considérées comme des impuretés au système.

Puisque les impuretés dans ce type de minerai sont traitées à des hautes températures, elles peuvent agir directement sur l'efficacité énergétique du four rotatif et sur la conversion du spodumène. Même si la conversion du spodumène est complète, il est possible que d'autres composantes du minerai se liquéfient et une vitrification partielle ou complète du minerai ait lieu lors du refroidissement.

L'agglomération du minerai est problématique en usine car elle apporte des ennuis à l'opérabilité du four. Elle peut entraîner une réduction considérable de l'efficacité du four rotatif car la phase liquéfiée peut s'adhérer sur les réfractaires placés sur la paroi interne du four. Par conséquent, le transfert d'énergie au minerai est réduit et un plus faible rendement de conversion du spodumène peut être observé.

Un arrêt du four pourrait être exigé afin de nettoyer le dépôt sur les réfractaires. Ce dernier recours est à éviter en industrie car ceci exige l'arrêt du four pendant plus d'une dizaine de jours et une réduction considérable en production.

Le traitement thermique du minerai est une étape fondamentale pour la production de Li_2CO_3 . Afin de maximiser la conversion α vers β du spodumène et diminuer la perte de lithium, la détermination des conditions opératoires optimales pour réduire le risque de l'agglomération du minerai est primordiale. Présentement, il n'existe pas de méthodes de contrôle de qualité qui permettent de prédire le comportement du minerai avant même que celui-ci soit calciné. Ce genre d'information permettrait d'avoir un meilleur suivi sur la conversion α vers β du spodumène.

Cette étude est pertinente car elle analyse le traitement thermique d'un minerai de spodumène concentré à 2,97 % m/m Li_2O et l'impact des impuretés sur la calcination en usine. Il est possible d'augmenter la concentration de spodumène avec des unités de flottation [Redeker, 1977].

En pratique, pour déterminer le pourcentage de conversion du spodumène, le minerai est lixivié et la concentration de lithium dans le lixiviat est mesurée par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ou ICP-MS). Cet appareil est très coûteux et nécessite un recalibrage avant et

après chaque analyse avec des standards certifiés. Idéalement, une méthode non-destructive, rapide et moins coûteuse serait intéressante pour déterminer le pourcentage de conversion du spodumène. Malheureusement, l'ICP-MS ne permet pas de discerner les phases dans l'échantillon. Ce genre d'information est donc crucial pour une étude de cette nature.

Le but de ce projet de recherche est donc de compléter une Étude de la Conversion α vers β d'un Minerais de Spodumène (ECMS), selon une méthode d'analyse à partir des données obtenues de la Diffraction de Rayons X (DRX) et de la calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, ou DSC). Ces méthodes ont été choisies parce qu'elles sont les plus répandues en industrie, faciles à manipuler, rapides et elles pourraient être utilisées à des fins de contrôle de qualité.

L'ECMS se divise principalement en deux grandes lignes directrices : un premier approfondissement sur la pegmatite de spodumène, suivi d'une enquête sur un minerais de spodumène de source industrielle.

L'analyse sur la pegmatite de spodumène se fait d'abord par DRX et DSC et la quantification des éléments dans le minerais par ICP-MS est assurée par le partenaire industriel. Ensuite, il s'agit d'identifier les différentes phases dans le minerais par DRX et de déterminer le comportement thermique du minerais par DSC en mesurant le flux thermique en fonction de la température est la prochaine étape. Avec l'analyse DSC, il serait possible de cibler la température pour la conversion dans un minerais de spodumène étudié. Cette température n'est pas fixe : elle doit être interprétée sous forme d'intervalle de température. Puis, ces méthodes permettent de recueillir les informations nécessaires pour la seconde étape, soit calculer les diagrammes de phases dans l'étude thermodynamique. Cette dernière se fait avec le logiciel *FactSage*, en fonction de la composition minéralogique et de la température. Cet outil est essentiel afin d'identifier et calculer les phases qui résultent en la liquéfaction du minerais de spodumène. Donc, ces analyses permettent de montrer l'ampleur de l'information pouvant être dévoilée par les méthodes de caractérisation choisies.

Assurément, les informations recueillies lors de ces premières étapes, ainsi que les méthodes de caractérisation choisies, constituent la fondation pour l'ECMS. Elles donnent le moyen, essentiellement, de prédire et suivre le comportement et la conversion du minerais

de spodumène. De plus, elles permettent de déterminer les conditions optimales pour le second volet : la calcination d'un minerai de spodumène dans un four rotatif en fonction de différentes conditions opératoires. À la suite de cette calcination, un échantillon est recueilli à la sortie du four et analysé par DRX, afin de quantifier le taux de conversion calculé de l' α -spodumène en β -spodumène. Cette étape est faite à partir de la loi de Beer-Lambert qui permet d'associer l'intensité d'un signal d'un composé à sa concentration. Cette dernière partie permet de finaliser l'ECMS.

1.3 Hypothèses de recherche

Pour résoudre la problématique proposée dans l'ECMS, certaines hypothèses sont formulées. Le minerai de spodumène étudié est en fait un amalgame de composantes minéralogiques, ce qui implique que le spodumène est en présence de plusieurs impuretés. Ce projet regarde non seulement la conversion α vers β du spodumène, mais aussi les méthodes utilisées pour suivre et quantifier cette conversion. Au total, quatre hypothèses sont postulées pour l'ensemble du projet de recherche proposé.

1.3.1 Hypothèses sur les techniques de caractérisation

La caractérisation du minerai se fait en trois étapes distinctes pour identifier : compositions élémentaires, structures microcristallines et comportements thermiques. Les analyses élémentaires (ICP-MS) sont effectuées par le fournisseur sur les échantillons de calibration et les échantillons de minerai de spodumène obtenus. Plusieurs études antécédentes ont présentées les différences entre l' α -spodumène et le β -spodumène, qui se répercutent sur la structure cristalline [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Garrett, 2004], [Gasalla *et al*, 1987], [Gasalla et Pereira, 1990], [Hatch, 1943], [Lu, 2005], [Mast, 1989], [Mellor, 1930], [Roy *et al*, 1950], [White et McVoy, 1958] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. Dans le cadre de ce projet, les composantes du minerai sont identifiées par DRX. Mais, c'est avec la mesure du flux thermique en fonction de la température qu'il serait possible d'apercevoir le comportement thermique de ces composantes agencées ensembles, lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées. La mesure du flux thermique en fonction de la température permet d'identifier les transformations qui seront présentes dans un échantillon avant même de le passer dans un four rotatif. Deux premières hypothèses sont alors posées :

1. Est-ce que les analyses par DRX et DSC, effectuées avant la calcination, sont suffisantes pour prédire le comportement qu'adopterait le minerai de spodumène lors de son traitement thermique dans le four rotatif?
2. Est-ce que la DSC permet de déterminer les phases liquides dans le matériel étudié?

1.3.2 Hypothèse sur le traitement thermique du minerai de spodumène

Le traitement thermique se fait sur différents échantillons préparés par un fournisseur industriel, pour étudier l'effet de la température, l'effet du temps, l'effet du taux d'humidité et l'effet de la quantité d'impureté sur la conversion α vers β du spodumène. Selon Botto *et al*, la conversion du spodumène se fait quasi-instantanément lorsqu'elle se produit à des températures supérieures à 950 °C [Botto *et al*, 1975a], [Botto *et al*, 1975b], [Botto *et al*, 1976a], [Botto *et al*, 1976b], [Botto *et al*, 1976c]. Et, la conversion semblerait être affectée par la présence d'impureté. Malgré ceci, il a été documenté à plusieurs reprises qu'une température et un temps appropriés sont requis pour une conversion optimale [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Fraas & Ralston, 1937] et [White et McVoy, 1958]. Ainsi, une hypothèse est proposée :

3. Considérant que la conversion soit quasi-instantanée, est-ce que les conditions opérationnelles influencent la conversion α vers β d'un minerai de spodumène?

1.3.3 Hypothèse sur le taux de conversion

Finalement, au lieu de quantifier la conversion selon une méthode basée sur la lixiviation en laboratoire, l'indice de réfraction et/ou la masse volumique, seule l'utilisation de la DRX est proposée. L'analyse par DRX peut facilement dévoiler la différence entre la structure cristalline du minerai avant et après la conversion du spodumène et l'analyse se fait très rapidement.

4. Est-ce que les pics obtenus par DRX permettent de calculer le taux de conversion α vers β d'un minerai de spodumène?

1.4 Objectifs de recherche

Dans le but de développer une méthodologie appropriée pour prédire et suivre la conversion du spodumène à l'aide de l'analyse DRX et de l'analyse DSC, certaines étapes à franchir sont proposées. Au total, quatre grandes étapes sont ciblées afin de répondre au mandat de cette étude. Le Tableau 1.1 présente les différents buts à atteindre dans le projet et s'inspire des points reportés à la section 1.2. La première étape consiste à caractériser le minerai de spodumène par les méthodes d'analyse de DRX et DSC, afin de mieux comprendre la nature minéralogique des échantillons obtenus et leurs comportements thermiques à températures élevées. La seconde étape se poursuit à partir des résultats obtenus par DRX et par DSC. Cette étape permet d'associer les transformations observées par DSC et les phases discernées par DRX aux phases calculées par *FactSage*. Ce logiciel permet de calculer non seulement les diagrammes de phases, mais aussi les concentrations de chaque espèce dans un système étudié. Étant plus familier avec la nature du minerai, la troisième étape consiste à calciner le minerai de spodumène, en fonction de différents paramètres opératoires. Cette étape a pour but d'étudier l'effet de la température, du temps, de la concentration en humidité et de la concentration de spodumène sur sa conversion α vers β . Finalement, la quatrième étape est une quantification du β -spodumène qui se fait après chacun des traitements thermiques du minerai de spodumène. Cette étape se fait par analyse DRX et met en relation l'intensité du pic principal du β -spodumène à sa concentration.

Tableau 1.1 : Présentation des étapes dans le cadre de ce projet de recherche

Étapes	Objectifs spécifiques
1. Caractériser : évaluer les phases présentes dans les minerais étudiés	1.1. Identifier les différentes phases présentes dans les minerais 1.2. Observer par DSC les transformations 1.3. Reconnaître l'impact des différentes phases sur le traitement thermique du minerai dans le four rotatif
2. Calculer : développer les diagrammes de phases entre les différents composés minéralogiques	2.1. Faire une étude thermodynamique sur la pegmatite de spodumène
3. Étudier : identifier l'effet des conditions opératoires sur la conversion α vers β du spodumène	3.1. Calciner dans un four rotatif ayant un D_i de 6,70 cm en variant la température, le temps, la concentration d'eau et la quantité d'impureté
4. Quantifier : déterminer le pourcentage de conversion α vers β du spodumène	4.1. Mettre en relation l'intensité des pics de DRX avec la concentration de β -spodumène

1.5 Contributions originales

1.5.1 État de l'art sur le spodumène

Cette première partie est une révision des études antérieures portées sur le spodumène et des méthodes de traitement de la pegmatite de spodumène. Il constitue le chapitre 2 de ce projet de recherche, étant donné qu'une revue de la littérature complète s'y trouve.

- ♦ Une mise à jour extensive de la littérature est présentée, soulignant les différentes études complétées sur le traitement thermique du spodumène
- ♦ Des changements microstructuraux sont observés lors de la conversion α vers β du spodumène, et sont apercevable par DRX, dans les spectres ultraviolets (UV) et infrarouges (IR), et même dans les spectres du visible (VIS). Ceci pourrait être corrélé avec le taux de conversion du spodumène
- ♦ Les impuretés ont un impact sur la conversion α vers β du spodumène

- ♦ La gamme de température optimale pour la conversion α vers β du spodumène peut être identifiée par analyse DSC, ainsi que sa température de fusion

1.5.2 Étude sur la pegmatite de spodumène

Le quatrième chapitre présente une étude complète sur le comportement thermique de la pegmatite de spodumène, ainsi que l'étude thermodynamique qui présente l'interaction entre les différentes phases de la pegmatite. Ce chapitre permet de mettre en valeur les analyses par DRX et DSC, ainsi que leurs potentiels dans l'ECMS.

- ♦ La DRX a permis d'identifier les phases présentes dans la pegmatite de spodumène : feldspar (albite et microcline), quartz et spodumène
- ♦ La DSC a identifié les différentes transformations se produisant dans l'échantillon de minerai de spodumène analysé, ainsi que divers échantillons de calibration
- ♦ Trois eutectiques existent lorsque les composés suivants sont initialement mélangés ensemble : quartz-albite-microcline (930 °C), spodumène-albite-quartz (1060 °C), spodumène-microcline-quartz (1171 °C)
- ♦ Le quartz augmente la quantité de liquide qui vitrifie dans le système

1.5.3 Étude sur le minerai de spodumène

Le sixième chapitre révèle l'étude expérimentale dans un four rotatif (D_i de 6,70 cm) pour regarder l'effet de différents paramètres opératoires sur la conversion α vers β du spodumène.

- ♦ L'effet du temps : le taux de conversion calculé du spodumène diminue de 42 % lorsqu'un échantillon est traité à 1050 °C pendant 7 minutes et il diminue de 19 % lorsqu'un échantillon est traité à 1100 °C pendant 7 minutes
- ♦ L'effet de la température : le taux de conversion calculé du spodumène augmente de 13 % à 95 % en fonction de la température
- ♦ L'effet de l'eau : l'ajout d'eau au matériel diminue le taux de conversion de 24 % car elle absorbe l'énergie dans le système pour s'évaporer

- ♦ L'effet d'impureté : le taux de conversion calculé du spodumène diminue de 32 % lorsque la concentration de spodumène diminue de moitié, ce qui suggère que la température de conversion est influencée par la présence d'impureté; comme l'eau, impuretés réagissent aussi et absorbent l'énergie disponible dans le système

1.6 Plan du document

Ce mémoire de maîtrise de type recherche comporte un total de sept chapitres. Le premier chapitre est une introduction au projet de recherche qui regroupe la mise en contexte et la définition du projet de recherche, les hypothèses de travail et les objectifs. Le chapitre 2 présente l'état de l'art en ce qui a trait au spodumène, à son traitement thermique pour l'extraction du lithium et à la méthode utilisée pour quantifier le β -spodumène à l'aide des diffractogrammes de DRX. Le chapitre 3 explique la méthodologie employée dans le cadre de ce mémoire. Le chapitre 4 expose le comportement thermique de la pegmatite de spodumène, ainsi que l'effet de l'interaction des différentes phases lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées. Le chapitre 5 est une étude préliminaire du traitement thermique qui a été fait sur différents lots d'échantillons. D'abord, il était question de calciner en mode stationnaire, et ensuite de se diriger vers un four rotatif monté en laboratoire. Ce four rotatif est muni d'un tube de quartz ayant un D_i de 2,54 cm. L'effet de la température, de la concentration de spodumène et du temps de résidence dans le four ont rapidement été abordés dans ce chapitre. Ensuite, le chapitre 6 regarde la variation de certains paramètres (température, temps, quantité d'eau et concentration de spodumène) agissent sur la conversion α vers β d'un minéral de spodumène. Cette étape est faite dans un four rotatif d'échelle laboratoire, muni d'un tube d'inconel ayant un D_i de 6,70 cm. Le chapitre 5 et le chapitre 6 représentent le cœur de ce projet de recherche, puisqu'ils présentent les possibilités des analyses DRX et DSC pour anticiper, suivre et quantifier la conversion $\alpha \rightarrow \beta$ d'un minéral de spodumène. Finalement, le chapitre 7 conclut sur les hypothèses et les buts de recherche posés dans le cadre de ce mémoire.

CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART

2.1 Procédés de recouvrement du lithium

Les piles de lithium occupent une place prédominante sur le marché électronique. Elles sont utilisées par les fabricants de cellulaires, de portables, et plus récemment, les automobiles hybrides et électriques. Ces types d'automobile sont de plus en plus en demande sur le marché mondial. En effet, que ce soit la prise de conscience pour la dégradation de l'environnement, l'augmentation du prix des carburants fossiles, ou le réchauffement climatique de la planète, il y a un intérêt grandissant pour ce type de véhicule. Donc, le besoin d'une nouvelle source énergétique est primordial [Talens *et al*, 2013].

Le Li_2CO_3 a souvent été utilisé dans le passé, plus particulièrement dans l'industrie de la céramique, dans l'industrie d'aluminium comme réactif dans les bains de sels fondus pour la production électrolytique de l'aluminium, et pour le traitement des maladies psychiatriques, telles que les psychoses et les épisodes maniaco-dépressifs [Blazy et Jdid, 2011], [Gabra et Torma, 1977], [Lu, 2005], [Wietelmann et Bauer, 2000]. Sa production, à partir du spodumène, peut se faire soit par un procédé pyrométallurgique, qui exige un traitement thermique pour la conversion α vers β du spodumène et une étape de réduction à l'acide sulfurique (H_2SO_4), soit par un procédé hydrométallurgique, qui après le traitement thermique passe par une étape de caustique et de bicarbonatation [Blazy et Jdid, 2011], [Botto *et al*, 1976b], [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Gabra et Torma, 1977], [Garrett, 2004] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. De plus, le procédé hydrométallurgique est très similaire au procédé de production par autoclave [Chen *et al*, 2011].

Ensuite, la production de LiCl à partir du spodumène est possible, grâce à une lixiviation du spodumène dans une solution alcaline de chlorure de sodium (NaCl) [Gabra et Torma, 1977]. À l'heure actuelle, les saumures de lithium sont les sources naturelles les plus abondantes en LiCl [Blazy et Jdid, 2011], [Garrett, 2004] et [RRUFF, 2001]. Les procédés commerciaux ne sont pas développés à partir du spodumène, mais peuvent être rajoutés à la suite de la production de Li_2CO_3 [Hayes *et al*, 1950], [Lu, 2005] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. En effet, le Li_2CO_3 est un précurseur, non seulement pour la

production du LiCl, mais aussi celles de l'hydroxyde de lithium (LiOH) et du lithium métal. La production de LiCl peut se faire par une étape d'électrolyse pour la production du lithium métal [Blazy et Jdid, 2011], [Gabra et Torma, 1977], [Garrett, 2004], [Mast, 1989] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Puis, la production de LiOH peut se faire en solubilisant le β -spodumène dans des solutions de basses fortes, à faible pression, pour une température variant entre 200 °C et 300 °C [Gabra et Torma, 1977], ou bien à partir d'un procédé d'électrolyse, développé par la compagnie Nemaska, qui produit aussi en parallèle du Li_2CO_3 [Clarke, 2013] et [Nemaska Lithium, 2014]. Il existe aussi un procédé de production de LiOH, qui utilise la chaux $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ et le Li_2CO_3 comme réactif [Garrett, 2004]. La digestion du spodumène a été remplacée par le Li_2CO_3 , pour rendre le procédé économiquement viable [Wietelmann et Bauer, 2000].

Finalement, la production du lithium métal peut être obtenue à l'aide d'un procédé d'électrolyse, à partir des bains de sels fondus du LiCl [Gabra et Torma, 1977] et [Wietelmann et Bauer, 2000], ou à partir du Li_2CO_3 [Garrett, 2004] et [Lu, 2005].

Malgré les nombreux procédés commercialisés, la méthode de production la plus utilisée en industrie est le procédé pyrométallurgique. Toutefois, ce procédé est un processus très énergivore et coûteux, puisque le propane, ou le gaz naturel, est utilisé comme combustible et il faut atteindre des températures d'au moins 1000 °C. Comprendre la calcination d'un minéral de spodumène est primordiale pour l'efficacité énergétique du procédé, ainsi que posséder un haut rendement de conversion et augmenter la viabilité d'un tel projet.

2.2 Origine du spodumène

Le spodumène a été identifié en 1817 par Johan August Arfvedson dans les roches de la mine Utö, située en Suède, peu après la découverte du lithium dans le minéral de la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), un aluminosilicate de lithium, tire son nom du grec *spodoumenos* qui signifie « réduit en cendres » : il s'agit d'une allusion à sa couleur [White et McVoy, 1958].

À l'origine, les sites d'enrichissement de lithium ont émergés durant la cristallisation fractionnée du magma, au cours de sa fusion, pour finalement aboutir sous

forme d'aluminosilicate dans la pegmatite. La pegmatite est un type de roches ignées, qui se forme durant la cristallisation finale du magma en fusion, et contient aussi dans sa matrice d'autres cations comme le sodium, le potassium, le calcium, etc. [Garrett, 2004].

Toutefois, le lithium possède une température de fusion inférieure à celles des autres cations silicates retrouvés dans le magma. En effet, durant la période d'enrichissement de la pegmatite par le lithium, c'est par un processus métasomatique que le lithium a d'abord migré vers des phases fusionnées de faible viscosité, pour ensuite se solidifier se forme de pegmatite riche en aluminosilicate de lithium [Blazy et Jdid, 2011], [Garrett, 2004] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. Cependant, l'origine de certains gisements de minerai a été identifiée comme étant une altération pneumatolytique, à partir de différents aluminosilicates, étant donné la forte réactivité du lithium [Wietelmann et Bauer, 2000].

La pegmatite peut aussi posséder des zones plus riches en différents minerais de lithium, ou elle peut contenir des zones avec diverses concentrations de quartz et de différents aluminosilicates dans sa matrice, comme le feldspar et le mica. La concentration de ces composés peut être diminuée en industrie à l'aide de plusieurs unités de flottation, et résulte en l'augmentation de la concentration de lithium [Blazy et Jdid, 2011], [Mast, 1989], [White et McVoy, 1958] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

La formation de la pegmatite de lithium dépend principalement de la pression, de la température et de la teneur en eau dans la roche durant son refroidissement [London, 1984]. En 1984, London a développé un diagramme de phase à partir des données de laboratoire, qui comprenait les différentes phases possibles en fonction de la pression et de la température. Cependant, ces résultats ne représentent qu'une fraction de la diversité des sites de gisements de la pegmatite de lithium, qui appartient à un domaine beaucoup plus large.

La pegmatite provenant de la croûte terrestre ne donne pas naturellement de l' α -spodumène pur. Sa structure étant très complexe peut s'organiser de façon à incorporer dans son réseau poly-cristallin de la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) et de l'eucryptite (LiAlSiO_4). Le diagramme de phase fait par Roy *et al* est présenté ci-dessous à la Figure 2.1.

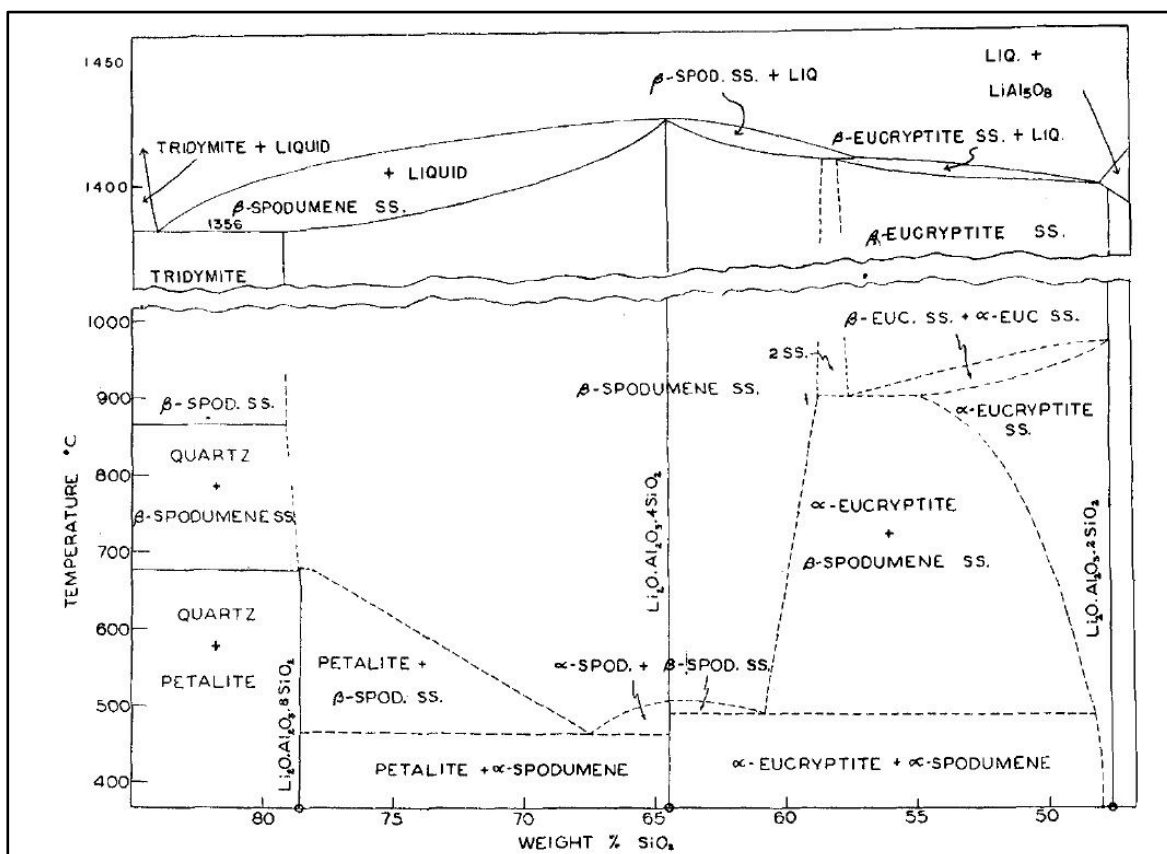


Figure 2.1 : Diagramme de phase développé en fonction de la température
Tiré de Roy *et al*, 1950.

Selon la littérature, une étude a démontré que ces trois minerais ont été synthétisés dans un système de formation artificielle par voie humide, soit *hydrothermal*, qui permet le contrôle de la température et de la pression dans une enceinte [Roy *et al*, 1950]. Cette méthode, qui est une pratique géologique courante, permet de décrire les phénomènes de formation de minerai dans la croûte terrestre, par l'action de l'eau à des pressions et températures hautes [Byrappa et Yoshimura, 2001]. Tout dépendamment des conditions opératoires, la présence des trois minerais a été confirmée par DRX et identifiés selon leurs structures cristallines.

Alors, le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) et l'eucryptite (LiAlSiO_4) sont les aluminosilicates de lithium les plus abondants dans la croûte terrestre et proviennent tous de la pegmatite. À 1423 °C, le spodumène possède la température de fusion la plus élevée, suivie de l'eucryptite à 1397 °C et la pétalite à 1356 °C. Ceci résulte en une cristallisation du spodumène bien avant les autres aluminosilicates. Par conséquent, le spodumène est plus abondant dans la croûte terrestre que l'eucryptite et la pétalite.

La source la plus répandue et la plus économiquement viable pour la production du carbonate de lithium est le spodumène [Garrett, 2004], [Kesler *et al*, 2012] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. Ce dernier peut habituellement contenir jusqu'à 7,00 % m/m Li_2O car les dépôts de spodumène contiennent aussi du quartz et d'autres aluminosilicates [Fraas & Ralston, 1937], [Garrett, 2004] et [Wietelmann et Bauer, 2000]. Un minerai de spodumène traité en industrie possède normalement une concentration variant dans les alentours de 4 % m/m Li_2O [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Stilling *et al*, 2006] et [Talens *et al*, 2013].

L' α -spodumène (monoclinique) est un minéral faisant partie de la famille des pyroxènes [Chen *et al*, 2011], et possède une couleur un peu verdâtre. Sa haute masse volumique (3200 kg/m^3) est attribuable à sa structure cristalline qui force les atomes à être étroitement regroupés ensemble. Ceci résulte en plusieurs chaînes de $-\text{SiO}_3-$ qui sont reliées ensembles par des ions d'aluminium [Wietelmann et Bauer, 2000]. Selon Wietelmann et Bauer, étant électriquement neutre, la charge finale est équilibrée par les charges positives des ions de lithium. Ceci laisse très peu d'espace interstitiel, en raison de la stabilité de sa structure de pyroxène tridimensionnelle [Liebau, 1985], [Lu, 2005] et [Mast, 1989]. De plus, sa dureté s'enregistre sur l'échelle de Mohs entre 6,5 et 7, ce qui implique que ce composé est dur. Aussi, avec sa structure très dense, l' α -spodumène est imperméable aux attaques à l'acide.

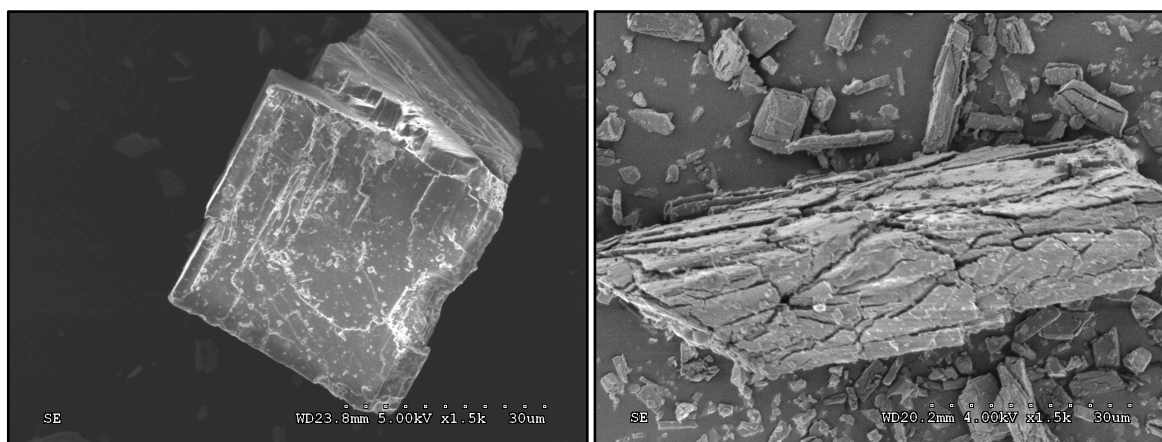
La conversion au β -spodumène (tétragonale) engendre une augmentation du volume de son réseau cristallin de 33 %, en raison de la réduction de sa masse volumique (2400 kg/m^3) [Blazy et Jdid, 2011], [Gasalla *et al*, 1987], [Gasalla et Pereira, 1990], [Li et Peacor, 1968], [Lu, 2005], [Mast, 1989], [Mellor, 1930] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Le β -spodumène possède une structure tridimensionnelle, isotype à la kénite [Li et Peacor, 1968], et il possède une couleur très pâle dans les niveaux de gris. Sa structure a été étudiée en laboratoire en solubilisant les oxydes de lithium, d'alumine et de silice ensemble, puis en chauffant l'échantillon à températures élevées, et finalement en refroidissant l'échantillon lentement [Brandon et Kaplan, 2008], [Jewell *et al*, 1991] et [Nordmann et Cheng, 1997]. Le Tableau 2.1 présente les principales différences entre les phases α et β du spodumène.

Tableau 2.1 : Présentation des principales différences entre les phases α et β du spodumène

Propriétés	α -spodumène	β -spodumène
Structure cristalline	Monoclinique	Tétragonale
Couleur	Verdâtre	Gris
Masse volumique (kg/m^3)	3200	2400
Solubilité	Insoluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
	Soluble dans l'acide	Soluble dans les acides
	fluorhydrique (HF)	

Le changement dans son réseau cristallin rend la texture du spodumène plus friable et extrêmement fragile, ce qui facilite son broyage. Par conséquent, le spodumène est beaucoup plus soluble dans les liquides et vulnérable à des procédés de réduction, qui permettent l'extraction du lithium. Cette étape est donc primordiale dans l'industrie du lithium, sans quoi il serait impossible d'extraire le lithium à partir du minerai de spodumène. La Figure 2.2 présente la différence entre une particule d' α -spodumène et une particule de β -spodumène, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB).

**Figure 2.2** : Images par MEB de 2 particules de spodumène ayant une phase α (gauche) et une phase β (droite)

Selon ces images, il y a une nette différence en apparence entre l' α -spodumène (image à gauche) et le β -spodumène (image à droite). La particule avant un traitement thermique détient une apparence plus clivée. La particule après son traitement thermique, quant à elle, paraît plus éclatée et ressemble même à une bûche carbonisée.

Le spodumène en soi n'est pas toxique, mais l'inhalation du minerai broyé peut causer des problèmes respiratoires. Selon la fiche signalétique de la compagnie australienne *Sons of Gwalia Limited*, des équipements de protection sont donc nécessaires si la ventilation n'est pas adéquate dans le milieu [Advanced Minerals Division, 2002].

2.3 Historique de l'industrie du spodumène

Le spodumène représente 36 % des réserves identifiées de lithium mondialement [Talens *et al*, 2013]. Le spodumène et la pétalite sont principalement utilisés dans l'industrie du verre et de la céramique jusqu'à la fin des années 1950, en raison de leurs faibles coefficients d'expansion thermique, de leurs résistances aux températures élevées et de leurs capacités à diminuer la température de liquéfaction du matériel [Bayuseno *et al*, 1999]. Toutefois, le spodumène est d'un plus grand intérêt pour la production de Li_2CO_3 . Mais, les coûts de production ont fait en sorte que le marché s'est tourné vers les saumures pour l'exploitation du LiCl , pour produire le Li_2CO_3 .

Pour sa part, l'eucryptite est une forme très rare et moins abondante. L'eucryptite est particulièrement retrouvée avec des cristaux intercroissants de quartz, car certaines conditions géologiques ont permis de transformer le spodumène présent [London et Burt, 1982]. Toutefois, certains sites de gisements économiquement viables ont été découverts au Zimbabwe, dans la région de Bikita, en présence de pétalite [London et Burt, 1982] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Au cours des années suivantes, peu de recherches ont été effectuées sur le spodumène. Malgré que le traitement thermique soit l'étape primordiale pour la conversion α vers β du spodumène, la majorité des études ont été complétées sur des échantillons purs. Or, cette conversion est nécessaire pour permettre l'extraction du lithium à partir de procédés hydrométallurgiques. Elles se concentraient simplement sur les changements observés lors de la conversion, c'est-à-dire, sur les variations de la structure cristalline, l'indice de réfraction et la masse volumique dans le matériel. Très peu ont contribué à l'impact du traitement thermique sur le taux de conversion.

Cependant, depuis la fin du 20^e siècle, le spodumène est redevenu d'un grand intérêt dans l'industrie minière comme source de lithium, plus particulièrement pour l'industrie des batteries. Effectivement, malgré que la concentration de lithium dans les sites

minéralogiques de spodumène soit relativement faible, l'exploitation du spodumène reste économiquement viable pour l'extraction du lithium et sa transformation en Li_2CO_3 , en LiOH , en LiCl ou en lithium métal.

Actuellement, il existe 13 différents sites d'exploitation de lithium à partir des dépôts de pegmatite, et le plus grand dépôt de spodumène se situe à Greenbushes, en Australie [Gruber *et al*, 2011]. Le Tableau 2.2 résume les grands sites d'exploitation du spodumène, ainsi que les quantités estimées de lithium sur le site. Il est important de noter que ces données ne représentent qu'une approximation de la quantité de lithium à partir du spodumène, puisqu'il y a beaucoup de débats qui entourent leurs estimations. De plus, les sites d'exploitation peuvent posséder d'autres sources de lithium, en raison de la complexité minéralogique, qui n'ont pas été nécessairement identifiés. La quantité de lithium est donnée en million de tonnes et est présentée en ordre décroissant.

Malgré que l'Australie possède une bonne partie des ressources de lithium en spodumène, le Canada possède près de 30 % du restant des réserves mondiales en spodumène.

Tableau 2.2 : Estimation mondiale des dépôts de lithium (Mt) provenant du spodumène

Pays	Région (Compagnie)	Li (Mt)	Produits	Références
Australie	Greebushes (Talison Lithium)	9,6	Li ₂ CO ₃	[Clarke, 2011]
Chine	Sechuan (Jiajika Mine)	0,480	Li ₂ CO ₃	[ResearchInChina, 2009] et [Kesler <i>et al</i> , 2012]
République Démocratique du Congo	Manono	0,330	-	[Kesler <i>et al</i> , 2012]
Zimbabwe	Ceinture Kamativi	0,280	Spodumène	[Jaskula, 2013] et [Kesler <i>et al</i> , 2012]
Canada	Whabouchi, Québec (Nemaska Lithium)	0,208	Spodumene, LiOH, Li ₂ CO ₃	[Nemaska Lithium, 2014]
États-Unis	Kings Mountain, Ceinture Tin-Spodumene, Caroline du Nord (FMC)	0,193	Spodumène, Li ₂ CO ₃	[Blazy et Jdid, 2011] et [Garrett, 2004]
Canada	LaCorne, Québec (Québec Lithium)	0,161	Li ₂ CO ₃	[RB Energy Inc, 2014]
Canada	Baie James	0,130	-	[Kesler <i>et al</i> , 2012]
Australie	Mount Cattlin (Galaxy Resources Ltd)	0,091	Spodumène, Ta ₂ O ₅	[Clarke, 2011] et [Galaxy Resources, 2014]
Canada	Bernie Lake, Manitoba (Talalum Mining Corp./Tanco)	0,003	Césium, spodumène, tantalum	[Kesler <i>et al</i> , 2012] et [Stilling <i>et al</i> , 2006]
Total		11,268		

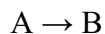
2.4 Traitement thermique du spodumène dans un four rotatif

Afin de procéder à la conversion du spodumène, le minerai doit passer par un traitement thermique. Ce procédé de pyrométallurgie nécessite des températures élevées pour la transformation. Lors de la conception de ce genre de procédé, plusieurs éléments doivent être pris en compte simultanément, notamment le transfert de masse et de chaleur pour le séchage, puis les besoins énergétiques pour la conversion α vers β du spodumène. Cette dernière se comporte comme un changement de phase qui nécessite énormément d'énergie : cette transformation est de type endothermique.

Le four rotatif à chauffage direct (FRCD) est le plus utilisé en industrie pour traiter le minerai de spodumène. L'avantage d'un four rotatif est principalement dû à sa polyvalence pour le traitement de la matière. Ce genre de four est capable de gérer une gamme de particules ayant des diamètres différents simultanément, et permet une meilleure uniformité de la chaleur puisque la surface d'exposition des particules est améliorée. Aussi, le four rotatif est habituellement utilisé pour des applications où la température peut atteindre 1300 °C, plus particulièrement pour des procédés de calcination [Vernon, 1986].

2.4.1 Mécanisme de conversion du spodumène

Lorsque le spodumène est soumis à des températures suffisamment hautes, l' α -spodumène subit une conversion irréversible vers le β -spodumène. Cette transformation engendre un changement du réseau cristallin monoclinique du spodumène, nécessitant des bris de liaisons atomiques pour accorder l'augmentation du volume de la maille tétragonale. Ce processus est extrêmement endothermique, et la transformation dépend à la fois de la température et du temps. La conversion du spodumène peut s'exprimer selon l'équation suivante, où A et B représentent les différentes structures cristallines d'un même composé chimique :



La cinétique de réaction de la conversion α vers β du spodumène de phase est présentée à l'équation (2.1) [Botto *et al*, 1975a]. Cette équation découle de l'équation d'Avrami, où ω représente le pourcentage de la phase transformé, K est la constante de vitesse et t définit le temps de calcination.

$$1 - \omega = \exp(-Kt) \quad (2.1)$$

Cette équation est considérée comme une approximation du changement de phase du spodumène, puisque le modèle de la réaction cinétique de la transformation ne prend en compte qu'une seule molécule. Un modèle similaire a aussi été développé à partir des équations de Delmont et confirme le modèle qui provient de l'équation d'Avrami [Botto *et al*, 1975a].

La réaction cinétique de la transformation se divise en deux parties : la nucléation et la croissance. La nucléation représente la formation de différents sites de noyau dans le matériel, tandis que la croissance est la progression de la transformation à partir de ces noyaux [Botto *et al*, 1975a]. Cette dernière étape se produit au même taux à travers le matériel.

Les résultats présentés par Botto *et al* suggèrent qu'à partir de 950 °C, le mécanisme de conversion du spodumène est une nucléation quasi-instantanée, ce qui entraîne une croissance unidimensionnelle du noyau. Pour une température inférieure à 930 °C, seule la nucléation prend place, ce qui explique pourquoi la cinétique de réaction de la conversion α vers β du spodumène dépend plus du temps. En effet, l'énergie d'activation de cette transformation, pour une température de 950 °C et 930 °C, serait égale à, respectivement, 289 kJ/mol et 754 kJ/mol [Botto *et al*, 1975a].

2.4.2 Modèle sur le transfert de chaleur dans un FRCD

Selon les pratiques courantes, le traitement thermique d'un lit solide, comme le spodumène, se fait dans un four rotatif à chauffage direct. La Figure 2.3 est une schématisation d'un FRCD, selon une coupe axiale et transversale.

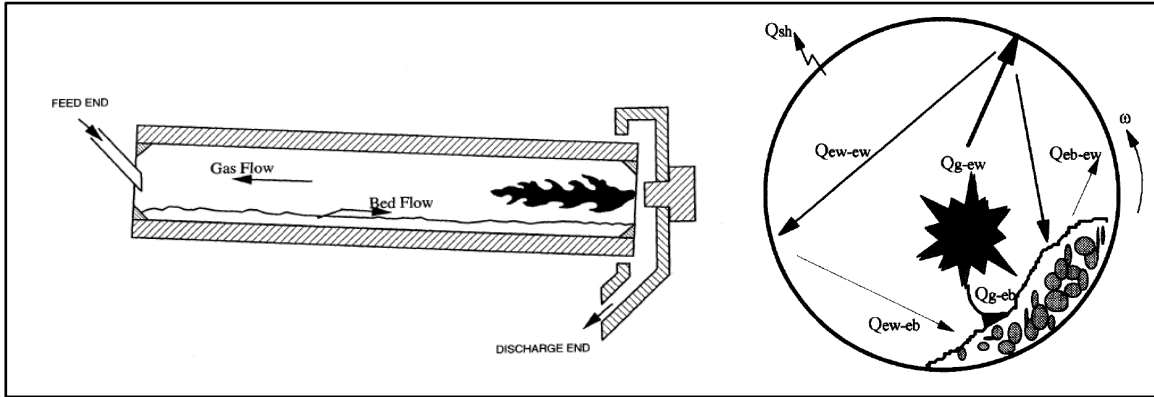


Figure 2.3 : Coupes axiale (gauche) et transversale (droite) d'un FRCD à contrecourant
Tiré de Boateng, 2008 et Boateng et Barr, 1996.

Un four rotatif est une unité possédant une coquille extérieure en acier, dont l'intérieur est recouvert de briques de réfractaires. Normalement, un brûleur de gaz naturel ou de propane est utilisé, afin d'obtenir la température d'opération du four. Ce genre de four est incliné et le mouvement rotationnel de la coquille permet un déplacement des particules vers le brûleur, ce qui veut dire que le lit de particules et la flamme sont à contrecourant. Par conséquent, le gaz chaud se déplace vers l'alimentation en particules, ce qui aide au réchauffement du lit à traiter. De plus, un four rotatif permet un mélange efficace du lit de particules le traversant et donne place à l'uniformité de la chaleur sur la charge, ce qui est avantageux pour avoir un produit homogène [Boateng, 2008].

Donc, un four rotatif peut être divisé en plusieurs sections afin de développer les bilans d'énergie [Gorog *et al*, 1983]. Ce modèle permet de prédire la température et le flux de chaleur dans la zone de la flamme. Cette zone a elle-même été divisée en différentes sections pour appliquer les bilans énergétiques. Le bilan d'énergie sur une section de la coquille peut être décrit selon l'équation (2.2), selon le principe où la sommation de la chaleur à l'entrée et la chaleur générée équivalent la chaleur à la sortie et la chaleur absorbée par les particules. Dans cette équation, Q_z et $Q_{z+\Delta z}$ sont respectivement les flux de chaleur à la position axiale z et $z+\Delta z$, Q_s est le flux de chaleur absorbé par les particules solides, Q_{cq} est le flux de chaleur sortant de la paroi extérieure de la coquille, et Q_{gen} est le flux de chaleur généré par la flamme.

$$Q_z + Q_{gen} = [Q_s + Q_{cq} + Q_{z+\Delta z}] \quad (2.2)$$

À partir de cette équation, il est possible de calculer la température $T_{z+\Delta z}$, pour une température T_z spécifique selon l'équation (2.3), où $\dot{m}_{T,z+\Delta z}$ est le débit massique à la position axiale $z+\Delta z$, et $C_{p_{pc}}$ est la chaleur spécifique des produits de combustion.

$$T_{z+\Delta z} = \frac{Q_z + Q_{gen} - Q_s - Q_{cq} + Q_{z+\Delta z}}{\dot{m}_{T,z+\Delta z} \cdot C_{p_{pc}}} \quad (2.3)$$

En 1996, un modèle unidimensionnel d'un four rotatif pour la calcination de l'alumine a été développé, à partir du modèle de Gorog *et al.* Dans ce cas-ci, les bilans pouvaient être utilisés non seulement pour la zone de la flamme, mais aussi pour la totalité de la longueur du four pour la calcination de l'alumine [Dubois, 1996]. Ce processus est très similaire à celui du spodumène. L'alumine, sous forme d'hydrate, est chauffée dans un four rotatif, et atteint des températures supérieures à 1000 °C. Elle est transportée dans le four et subit diverses transformations avant d'atteindre sa phase finale [Dubois, 1996].

Selon Dubois, ce modèle prend en considération l'évaporation de l'eau, la cinétique de calcination, la combustion du gaz naturel, l'effet des poussières dans le four et les transferts de chaleur. Cependant, dans le cas de l'étude sur le spodumène, l'évaporation de l'eau est négligée puisque le minerai calciné est prétraité dans une étuve afin de minimiser l'humidité résiduelle sur les particules.

2.5 Conversion du spodumène

En 1930, Joseph William Mellor a publié un sixième volume de *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (ACTITC) et a compilé les résultats de différents chercheurs qui ont examinés différents minerais de spodumène, qui datent à partir de 1897 [Mellor, 1930]. La température de conversion trouvée dans chacune de ces études varie entre 950 °C et 1050 °C. Il a été observé que le spodumène change de texture et de couleur lorsqu'il est soumis à températures élevées. Les premières observations de la conversion indiquent un changement dans l'indice de réfraction et une variation dans sa texture, en raison de la diminution de la masse volumique du spodumène.

Cependant, différentes températures de fusion ont été enregistrées pour les multiples minerais de spodumène [Hatch, 1943]. Ces températures de fusion mesurées varient entre 1000 °C et 1400 °C. Cette variation de température est importante et tout de même étrange, et la question n'a jamais été abordée. Il est possible que l'erreur attribuée aux différentes

méthodes employées et le refus de reconnaître la différence entre la conversion et la liquéfaction de l'échantillon étudié serait en cause.

C'est alors qu'une première étude sur la conversion de spodumène a été poursuivie en 1937 par Fraas et Ralston intitulée *Benefication of Spodumene by Decrepitation* [Fraas et Ralston, 1937]. L'étude a été complétée en deux étapes. D'abord, le traitement thermique sur un concentré de 7,23 % m/m Li_2O . Puis, l'effet du broyage sur le β -spodumène a été examiné dans le but de maximiser la récupération du lithium, à partir de différentes sources minérales de spodumène. La calcination du spodumène a été faite en mode stationnaire dans des larges creusets d'alumine, entre 850 °C et 1275 °C, pour un intervalle de temps de 30 minutes et 60 minutes. Le Tableau 2.3 résume les résultats de l'étude de Fraas et Ralston [Fraas et Ralston, 1937]. Ils ont conclu que le minerai de spodumène devrait être traité entre 1050 °C et 1200 °C, et que le spodumène se liquéfie à partir de 1275 °C. De plus, le four rotatif a été recommandé comme unité de calcination à utiliser pour un mode de traitement en continu. Finalement, les auteurs ont observé que le β -spodumène avait une apparence éclatée et une consistance très friable, contrairement à celle de l' α -spodumène.

Tableau 2.3 : Résultats de l'étude menée par Fraas et Ralston en 1937

Température (°C)	Temps (min)	Observations
850	60	Aucun changement dans la texture : le matériel ressemble toujours à l' α -spodumène
950	60	
1000	60	
1050	30	Température suffisamment haute pour engendrer la conversion α vers β du spodumène
1070	60	Calcination donne des résultats satisfaisants avec l'apparence finale de type « chou-fleur », qui résulte en une poudre beaucoup plus friable
1180	60	
1275	N/D	Matériel a fusionné à cette température

Methods Of Extracting Lithium Values From Spodumene Ores est un brevet qui a été déposé, par Reuben B. Ellestad et Karl M. Leute, en 1948 et 1950, respectivement, aux États-Unis (US 2516109 A) et au Canada (CA 504477) [Ellestad et Leute, 1950] et

[Ellestad et Leute, 1954]. Dans ce même brevet, les auteurs proposent que la conversion soit principalement dépendante à la température et au temps de résidence dans le four. De plus, ils stipulent que la température de fusion du spodumène est à 1418 °C, mais que les impuretés peuvent la diminuer dans le matériel traité. Le traitement thermique peut être fait dans des creusets en mode stationnaire ou en mode continu avec un four rotatif, par exemple. Il est suggéré que la calcination du spodumène dans le four soit faite sur un concentré de 40 % à 50 % de spodumène. Il est important que la température reste sensiblement uniforme dans le four utilisé. Les résultats, étant les mêmes pour les deux brevets et déposés par Ellestad et Leute, sont présentés dans le Tableau 2.4. Ces résultats indiquent clairement qu'il est possible de déterminer la conversion α vers β du spodumène par une méthode de recouvrement du lithium, suite au grillage acide au H_2SO_4 . Afin de déterminer le taux de conversion du spodumène, le β -spodumène est lixivié et le résidu solide (pauvre en lithium) est analysé par DRX pour en déduire sa teneur en lithium. Selon leurs résultats, pour une calcination à 1000 °C, une conversion de 62 %, 81 %, 91 % et 96 % est observée, respectivement, après un traitement de 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes et 120 minutes. De plus, à une température de 1100 °C, une conversion complète du spodumène est obtenue après une calcination de 15 minutes et 30 minutes. Les auteurs en concluent qu'à température élevée, la conversion α vers β du spodumène se fait rapidement et complètement. Cependant, le procédé d'extraction est relativement complexe et coûteux, simplement pour suivre la conversion, puisqu'il faut un excès stœchiométrique de 35 % à 40 % de H_2SO_4 , par rapport à la quantité de lithium présente dans le mélange d'un minerai de haut grade. La proportion d'acide est d'autant plus importante lorsque la concentration de lithium dans le minerai diminue, tel que couramment pratiqué dans le milieu industriel, pouvant atteindre un excès stœchiométrique de 140 %.

Tableau 2.4 : Résultats de l'extraction du lithium à partir du β -spodumène dans le brevet déposé par Ellestad et Leute en 1948 et 1950

Température (°C)	Temps (min)	Extraction Li_2O (% m/m)
850	30	0
900	30	0
950	30	0
1000	30	62
1000	60	81
1000	90	91
1000	120	96
1050	30	97
1050	60	98
1100	30	101
1100	15	100
1150	30	100

Selon les conclusions d'Ellestad et Leute, la température de fusion du matériel rapportée par plusieurs auteurs semble être liée à la présence d'impureté dans le minerai. De plus, la complexité minéralogique du minerai rend difficile d'anticiper son comportement durant la calcination, avant même son passage dans le four rotatif.

Ces impuretés auraient certainement un impact sur les bilans massiques et énergétiques, et la variation constante de ces concentrations est un défi supplémentaire pour déterminer les paramètres optimaux pour le traitement thermique. Par exemple, si le point de fusion du matériel est atteint durant le traitement thermique, la phase liquide pourrait recouvrir le revêtement réfractaire dans le four rotatif. Par conséquent, ceci diminuerait l'efficacité du transfert de chaleur des réfractaires du lit de particules dans le four rotatif. Dans certains cas, la sévérité de la liquéfaction nécessiterait un arrêt immédiat de la source de chaleur (habituellement, un brûleur de gaz naturel ou de propane), pour réduire de manière notable la température dans le four, afin de débiter la maintenance du revêtement réfractaire, ce qui peut être coûteux s'il doit être changé.

Puis, en 1958, White et McVoy ont publié leurs résultats, dont l'objectif était de déterminer l'intervalle de température optimale pour la conversion α vers β du spodumène,

pour la récupération du lithium (*Some Aspects of the Recovery of Lithium from Spodumene*) [White et McVoy, 1958]. Les auteurs ont regardé deux différentes méthodes de traitement thermique du spodumène, dont la calcination du spodumène, suivi du grillage à l'acide sulfurique, pour solubiliser le lithium sous forme de sulfate. La calcination du spodumène en présence de carbonate de calcium (CaCO_3), pour solubiliser le lithium sous forme d'hydroxyde, est la seconde méthode analysée.

Tout d'abord, une méthode par cônes pyrométriques (*pyrometric cone*) a été utilisée afin d'analyser la liquéfaction d'un mélange initialement formée de β -spodumène et microcline. Les résultats de leurs analyses montrent que la déformation du cône atteint une température minimale, soit 1175 °C, à deux instances : lorsque les proportions de β -spodumène et microcline, respectivement, sont de 20 % m/m et 80 % m/m, et de 30 % m/m et 70 % m/m. Cette température ne représente pas le point de fusion. Elle démontre simplement la température à laquelle la phase liquide est suffisante présente pour déformer les cônes. Le point eutectique des mélanges débiterait donc avant [White et McVoy, 1958].

Ensuite, la température minimale requise pour la conversion irréversible du spodumène se trouvait entre 1000 °C et 1050 °C, pour un traitement d'une heure ou moins, et a été confirmé par DRX. Selon leurs recommandations, l'intervalle de température permettant un meilleur rendement de récupération de lithium se trouve entre 1000 °C et 1175 °C, même s'il est très difficile à contrôler en usine [White et McVoy, 1958].

Puis, une analyse DRX et d'une analyse pétrographique des différents échantillons de sources de spodumène a été complétée avant l'analyse du flux thermique. Les résultats de DRX et pétrographie montrent que les échantillons possèdent tous un degré d'emboîtement qui varie entre le spodumène et le quartz et/ou le feldspar. Et, les courbes de l'Analyse Thermodifférentielle (ATD) permettent de voir comment ces emboîtements affectent le comportement thermique du matériel. Le point d'inflexion de la courbe de conversion est autour de 1000 °C pour tous les échantillons. Or, il semblerait y avoir une corrélation entre le niveau d'impureté emboîté au réseau cristallin du spodumène et la plage de température de conversion : cette plage diminue lorsque l'emboîtement d'impureté augmente [White et McVoy, 1958]. Donc, la composition poly-cristalline du minéral de spodumène joue un rôle important, soit en diminuant la température de conversion, soit en

modifiant la conductivité thermique du matériel et influencer le niveau d'énergie mesuré par le thermocouple [White et McVoy, 1958].

Au début de l'année 1975, Botto *et al* ont développé, à partir de l'ATD, une méthode pour déterminer le pourcentage de spodumène dans un minéral (*Evaluación de minerales de espodumena por A.T.D. Determinación del calor de transformación de la espodumena I a espodumena II*) [Botto *et al*, 1975b]. Il a aussi été possible de déterminer l'enthalpie de transformation pour la conversion α vers β d'un échantillon pur de spodumène, soit une valeur de $26,42 \text{ kJ/mol} \pm 0,50 \text{ kJ/mol}$. Les minéraux analysés contiennent entre 30 % m/m et 99 % m/m de spodumène. La variation de l'aire du pic de la conversion par unité de masse de l'échantillon (en cm^2/g) a permis d'être corrélée avec la concentration de spodumène dans un minéral. Au final, les impuretés n'avaient pas d'effet sur l'enthalpie de transformation de la conversion. De plus, selon les analyses effectuées, il semblerait que la température de conversion du spodumène soit affectée par la présence d'impureté, en l'augmentant considérablement.

Puis, toujours en 1975, une étude a été menée par Botto *et al* (*Estudio cinético de la transformación polimórfica espodumeno I en espodumeno II*) sur la cinétique de réaction de la transformation de spodumène [Botto *et al*, 1975a]. Deux concentrés de spodumène, soit un concentré pur à 99,0 % de spodumène (7,95 % m/m Li_2O) et un concentré dilué à 68,5 % de spodumène (5,50 % m/m Li_2O), ont été analysés entre 880 °C et 1050 °C. La conversion se produit en deux étapes distinctes : la nucléation et la croissance. Il a été conclu qu'au-delà de 930 °C, la croissance est quasi-instantanée, tandis qu'à des températures inférieures seule la nucléation est observée. Selon Botto *et al.*, ceci est dû à l'énergie d'activation nécessaire pour la conversion qui varie de 754 kJ/mol à 289 kJ/mol, respectivement, en-dessous de 930 °C et entre 950 °C et 1050 °C. De plus, les impuretés n'avaient pas d'effet sur l'énergie d'activation de conversion.

Finalement, Botto *et al* a publié en 1976 une étude qui porte sur l'impact des impuretés sur la conversion α vers β du spodumène, en appliquant la théorie de Delmon. (*Aplicación de la teoría de Delmon al estudio del mecanismo de la transformación polimórfica del espodumeno I a espodumeno II*) [Botto *et al*, 1976b]. Les hypothèses de la théorie de Delmon regardent principalement le processus de nucléation. Les échantillons utilisés proviennent de l'étude portant sur la cinétique de réaction de la transformation de

spodumène (1975). Selon les résultats obtenus à partir de la théorie de Delmon, la conversion α vers β du spodumène est presque instantanée, et l'énergie d'activation correspondant à la transformation est de $292 \text{ kJ/mol} \pm 6 \text{ kJ/mol}$. Ce résultat se rapproche de l'énergie d'activation obtenue à partir de l'équation d'Avrami entre 950°C et 1050°C , et cette valeur est toujours indépendante de la pureté du spodumène. Finalement, il a été conclu que la température de conversion du spodumène est affectée par la présence d'impureté dans le matériel.

La conversion α vers β du spodumène engendre des variations irréversibles dans la structure cristalline du minerai, telles que sa structure cristalline, sa texture et même sa couleur. En se convertissant en β -spodumène, l' α -spodumène perd sa structure dense pour aboutir en une nouvelle structure cristalline plus éclatée. Ceci implique des changements au niveau des liaisons interatomiques dans l'aluminosilicate de lithium. Par conséquent, ceci peut affecter plusieurs caractéristiques physicochimiques du minerai de spodumène, qui pourraient se répercuter sur différentes régions du spectre électromagnétique.

Tout d'abord, les premières études qui portaient sur le α -spodumène et le β -spodumène ont répertoriés les différences dans les plans présents pour chacune de leurs structures, ainsi que leurs indices de réfraction [Hatch, 1943] et [Mellor, 1930]. Ces données ont d'abord été publiées en 1904 (*The system of Mineralogy of James Dwight Dana*), puis révisées pour la publication du ACTITC en 1937. Les plans sont d'une grande utilité pour l'analyse DRX puisqu'ils permettent de déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

Puis, certaines études se sont concentrées sur la structure cristalline du β -spodumène, puisque ce dernier était d'un grand intérêt pour l'industrie du verre et de la céramique, et pouvait être fabriqué en laboratoire à partir des oxydes de lithium, aluminium et silicium [Hatch, 1943], [Li et Peacor, 1968] et [Skinner et Evans, 1960].

Ensuite, en 1987, Gasalla *et al* (*Changes in Physicochemical Properties of α -Spodumene by Mechanochemical Treatment*) ont démontré, non seulement l'impact de la conversion α vers β du spodumène par spectroscopie IR, par DRX, par ATD et par MEB, mais aussi l'effet du broyage sur ces techniques de caractérisation [Gasalla *et al*, 1987]. Selon l'étude, les changements microstructuraux ont pu être observés par les méthodes de DRX et IR, ainsi que la perte de cristallinité et réduction de la taille cristalline par DRX. De

plus, la prolongation du broyage du minerai affectait son comportement thermique dans l'ATD, avec l'apparition d'une phase intermédiaire identifiée par DRX comme étant le γ -spodumène à 800 °C à pression atmosphérique. Cette phase a été identifiée en faisant un refroidissement rapide (*quench*) de l'échantillon étudié. Donc, une transformation réversible se produit d'abord entre l' α -spodumène et le γ -spodumène, et ce dernier se transforme irréversiblement en β -spodumène.

Puis, en 1990, Gasalla et Pereira ont étudié l'activation et la désactivation du spodumène, par rapport à un échantillon naturel, à l'aide des méthodes de caractérisation d'ATD et de DRX seulement (*Activation-Deactivation Mechanisms in Spodumene Samples*) [Gasalla et Pereira, 1990]. Selon les auteurs, un stress mécanique sur le spodumène, comme broyer suffisamment longtemps, est un moyen effectif pour développer une réactivité du solide, c'est-à-dire, activer le spodumène. Cette activation permettrait d'extraire le lithium, au lieu de passer par un traitement thermique. La désactivation est obtenue, soit par un acide, soit par un traitement thermique. L'ATD a permis de connaître le comportement thermique du minerai, et l'analyse par DRX a donné lumière sur les phases présentes avant et après le traitement thermique.

En 2008, Kotsupalo *et al* (*Mechanical Activation of α -Spodumene for Further Processing into Lithium Compounds*) suggèrent une méthode d'activation mécanique de l' α -spodumène pour être converti en β -spodumène pour produire des composés de lithium. Après 10 minutes de broyage, les liaisons Me-O (Me-Li, Al) et Si-O-Si avec le site tétraédrique [Si_2O_6] sont clivés [Kotsupalo *et al*, 2008]. Les courbes d'analyse thermique montrent que la conversion passe par le γ -spodumène (vers 700 °C-900 °C) avant de se terminer en β -spodumène (vers 900 °C-950 °C). Ceci implique qu'une baisse considérable d'énergie serait requise pour la conversion du spodumène. Aussi, la dilution des métaux alcalins (Li, Na, K) nécessiterait une quantité moindre d'acide sulfurique, soit un traitement avec seulement 10 % d'acide sulfurique [Kotsupalo *et al*, 2008].

Il existe d'autres études qui ont investigué le spodumène dans l'UV, le VIS et le proche IR (*Near Infrared*), ainsi que dans les collisions inélastiques par la spectroscopie de Raman, mais ces analyses ne sont pas concluantes comme méthodes de caractérisation pour possiblement suivre la conversion α vers β du spodumène [Arnault *et al*, 2000], [Isotani *et al*, 2007], [Sharma et Simons, 1981] et [Suito Ito et Isotani, 1991]. De plus, contrairement à

la DRX, ces méthodes sont incapables d'identifier les autres impuretés présentes dans la matrice du minerai. La détermination de ces phases est essentielle car l'efficacité du traitement thermique en dépend, ainsi que même le rendement de lixiviation du lithium.

Malgré ces travaux antérieurs, il y a malheureusement peu de renseignements qui portent sur la calcination, l'effet des impuretés, non seulement sur la conversion α vers β du spodumène, mais sur la calcination du minerai et sur les différentes méthodes pour suivre cette conversion.

2.6 Conclusion

Le spodumène est l'aluminosilicate de lithium le plus abondant dans la croûte terrestre, provenant naturellement de la pegmatite, et en présence de différents composés minéralogiques, notamment d'autres aluminosilicates.

Pour extraire le lithium du spodumène, une étape de traitement thermique doit être faite sur le minerai afin de convertir l' α -spodumène, phase monoclinique, en β -spodumène, phase tétragonale. Ce dernier ne se trouve pas naturellement dans la pegmatite et est de nature moins abrasive et plus réactive que son prédécesseur.

La majorité des auteurs ont utilisé un matériel pur pour étudier la conversion α vers β du spodumène, afin de trouver les conditions opératoires optimales pour maximiser la conversion. Or, très peu se sont souciés de l'impact des impuretés sur la conversion et sur le traitement thermique. Cependant, la conversion α vers β du spodumène semblerait être instantanée au-delà de 950 °C, en raison de la faible énergie d'activation de la transformation. Selon certaines études, les impuretés ne semblent pas affecter la conversion α vers β du spodumène, mais bien la température de la conversion en l'augmentant.

Le traitement thermique du minerai de spodumène se fait à des hautes températures et typiquement dans un four rotatif, en industrie. Le revêtement de briques de réfractaires dans le four rotatif permet un bon transfert de chaleur au lit de particules. Cependant, si la liquéfaction se produit dans le four, ceci diminuera le transfert de chaleur entre les briques de réfractaires et le lit de particules. Conséquemment, la conversion du spodumène en sera aussi affectée, ainsi que possiblement la lixiviation du lithium.

De plus, à hautes températures, les impuretés peuvent aussi être très réactives, et ceci peut avoir un impact direct sur l'efficacité du traitement thermique. Aussi, leurs

présences peuvent aussi affecter le rendement de lixiviation du lithium, si la température de fusion est atteinte. Néanmoins, l'influence des autres composantes minéralogiques trouvées dans les mêmes sites que la pegmatite de spodumène ne sont toujours pas comprises entièrement.

CHAPITRE 3 - MÉTHODOLOGIE

3.1 Introduction

Plusieurs ouvrages regardant la conversion α vers β du spodumène ont été présentés à la section 2.5 du chapitre 2, mais très peu ont analysés l'influence des impuretés sur la transformation. Selon une étude, les impuretés ont un impact sur la température de conversion du spodumène, mais il ne semble pas évident de quelles impuretés il s'agit [Botto *et al*, 1975a], [Botto *et al*, 1976c] et [Stilling *et al*, 2006].

La caractérisation du minerai est avant tout une étape primordiale pour le traitement thermique. Il existe différentes méthodes de caractérisation permettant de déterminer les éléments présents, la structure cristalline, et même le comportement thermique du minerai lorsque celui-ci est calciné.

Une des contraintes importantes pour le traitement thermique du spodumène est la température de calcination. Dans un premier temps, elle doit être suffisamment importante pour promouvoir la conversion. Dans un second temps, il faut éviter la phase de vitrification, qui semble varier selon la source du minerai [Hatch, 1943] et [Mellor, 1930]. Conséquemment, un premier paramètre critique pour la conversion de l' α -spodumène en β -spodumène est la température dans le four.

Toutefois, selon la littérature, le temps de résidence des particules traversant la coquille du FRCD doit être bien estimée. Habituellement, un temps de résidence élevé permet une meilleure homogénéisation du produit sortant du four. Cette durée de temps dépend de plusieurs paramètres, comme la densité du minerai et son débit d'alimentation dans le four, mais aussi de l'angle d'inclinaison du four, la vitesse de rotation du tambour et la vitesse d'entraînement du brûleur à contrecourant [Foust *et al*, 1980]. Alors, le temps de rétention dans un four rotatif à l'échelle pilote peut se résumer selon l'équation (3.1) où L est la longueur du four (pi), s est l'inclinaison du four, N est la vitesse de rotation (RPM), D est le diamètre du four (pi), B est une constante qui dépend de D_p (μm) qui est le diamètre moyen d'une particule ($B = 5,2 \cdot D_p^{-0,5}$), G_v est la vitesse massique du gaz ($\text{lb}/\text{pi}^2 \text{ h}$) et G_F est le débit massique de solide rentrant dans le four ($\text{lb}_{\text{matériel sec}}/\text{h} \cdot \text{pi}^2$) [Foust *et al*, 1980].

$$t = \frac{0,35 \cdot L}{s \cdot N^{0,9} \cdot D_i} + \frac{0,6 \cdot B \cdot L \cdot G_v}{G_F} \quad (3.1)$$

Dans le cadre de ce projet, l'équation 3.4 est utilisée pour le calcul du temps de résidence dans le four en mode rotatif, puisqu'elle est plus appropriée pour les plus petits montages, comme ceux présentés à la section 3.4.

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Étude de la composition élémentaire

La première étape est de déterminer les éléments présents dans le minerai de spodumène, ainsi que leurs abondances. Il existe plusieurs techniques de caractérisation permettant ce genre d'analyse, mais certaines limites s'imposent quant à la quantification du lithium dans les échantillons en raison de sa petite taille atomique.

Selon la littérature, l'ICP-MS est une méthode d'analyse élémentaire permettant la quantification du lithium dans un composé complexe comme pour le minerai de spodumène. Cette technique permet de quantifier les éléments présents à partir de ses ions. Le principe repose sur l'ionisation des atomes à l'aide d'un plasma qui est caractérisé par la présence d'électrons libres et de détecter la masse des ions [Paucot *et al*, 2010]. Cette dernière est propre à un élément et l'intensité de ce signal détermine la concentration présente dans l'échantillon.

L'ICP-MS est muni d'une torche de plasma inductive, générée par un champ magnétique à l'extrémité de la torche, où l'argon est ionisé. La température de la décharge de l'argon est de l'ordre de 5700 °C à 9700 °C.

L'échantillon est introduit sous forme d'aérosol dans la partie chaude de la torche de l'ICP, les atomes sont alors convertis en ions gazeux. Ces ions sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse pour l'analyse élémentaire et la quantification de ces derniers. Les ions formés par le plasma d'argon sont généralement des ions positifs. Donc, les ions négatifs, tels que les éléments de la famille des chalcogènes (O, S, Se, etc.) et des halogènes, sont difficilement discernables par l'ICP-MS.

La méthode par ICP-MS est parmi les seules de pouvoir détecter un élément aussi petit que le lithium. Par exemple, cette méthode peut être utilisée pour quantifier le lithium et le niobium dans une matrice de niobate de lithium (LiNbO₃) [Fernandez-Ruiz et

Bermudez, 2004]. Tout d'abord, une étape de digestion est nécessaire afin de mettre en solution l'échantillon. Dans le cas de cette étude, deux acides ont été utilisés pour la digestion complète de l'échantillon : l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide fluorhydrique (HF). Pour accélérer cette étape de digestion, il est possible de bombarder la solution de microondes afin de séparer les éléments les uns des autres. Ensuite, il s'agit de préparer plusieurs solutions afin de produire une courbe de calibration.

Selon Fernandez-Ruiz et Bermudez, quatre courbes de calibration pour le lithium, variant de 100 à 1000 ppb (parties par milliard), et quatre courbes de calibration pour le niobium, variant de 50 à 500 ppb, ont été préparées. Au final, il a été possible de déterminer une composition stœchiométrique pour le niobate de lithium à $\text{Li}_{0,925(8)}\text{Nb}_{1,07(1)}\text{O}_{2,64(2)}$.

Dans le cadre de cette étude, l'analyse élémentaire par ICP-MS est complétée par le partenaire industriel, sur le site de l'usine, avant d'être expédié pour la suite de la caractérisation, puis le traitement thermique. Les échantillons obtenus sont préparés par une méthode de digestion aux quatre acides, pour être en mesure de déterminer la concentration de lithium dans le spodumène [Blanchet *et al*, 2012].

3.2.2 Étude des phases

Les microstructures cristallines sont évaluées par DRX afin d'identifier les phases dans le minerai. Seule l'analyse DRX est pratiquée sur l'échantillon avant et après le traitement thermique afin de déterminer le taux de conversion.

Le principe de la DRX se base sur la lecture des réseaux cristallins présents dans une espèce solide. La distance interplanaire, qui est propre à deux atomes, est calculée selon la loi de Bragg. Un ensemble de pic compose un patron de diffraction qui est propre à une structure cristalline, voire une « empreinte digitale » de ce composé. La loi de Bragg est présentée à l'équation (3.2), où $2d$ est la distance interplanaire d'un réseau cristallin (Å), θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde incidente (Å) et n le nombre de niveau.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

L'intensité d'un signal, en DRX, correspond à l'intensité transmise par un échantillon, lorsque celui est soumis à un rayon X. L'intensité transmise représente le ratio entre l'intensité du faisceau détectée (I) et l'intensité du faisceau incident (I_0). Ce ratio varie en fonction de l'interaction qui se produit entre le faisceau et la matière. Cependant, la diffusion de l'énergie dans un échantillon peut se faire selon des collisions élastiques et

inélastiques. L'application de la loi de Beer-Lambert, présentée à l'équation (3.3) permet donc de calculer l'intensité transmise à partir du coefficient d'absorption massique, soit μ/ρ (m^2/kg), de la masse volumique de l'échantillon, soit ρ (kg/m^3), et de l'épaisseur de pénétration du rayon X monochromatique, soit x (m), pour minimiser l'effet des collisions inélastiques [Brandon et Kaplan, 2008].

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x\right) \quad (3.3)$$

Pour tout échantillon, l'analyse DRX se fait avant et après le traitement thermique afin de suivre la conversion α vers β du spodumène. Le Tableau 3.1 présente les conditions opératoires utilisées lors des analyses DRX. Afin de broyer les échantillons, un broyeur à boulet au carbure de tungstène a été utilisé. Tous les échantillons sont préparés selon une méthode de saupoudrage. Cette dernière permet de diminuer l'effet de l'orientation préférentielle des cristaux.

Tableau 3.1 : Paramètres opératoires des analyses DRX pour les échantillons avant et après le traitement thermique

Paramètres	Avant calcination	Après calcination
Broyage	2 minutes	1 minute
Voltage (kV)	40	40
Courant (mA)	50	50
Plage d'analyse ($2\theta_{\lambda, \text{Cu-K}\alpha}$)	5-90 °	5-90 °

Le point faible de l'analyse par DRX est principalement relié à la nature de l'échantillon. Dans le cas du minerai étudié, il peut exister des phases intermédiaires qui existent naturellement et leurs structures ne sont pas nécessairement répertoriées dans la banque de donnée. Dans le cas de cette étude, la complexité minéralogique peut augmenter la présence de ces phases intermédiaires et compliquer l'analyse des diffractogrammes.

Le système *X'PERT3 MRD* (PANalytical) a été utilisé pour identifier entre les composés du réseau poly-cristallin entre 5° et 90°, avec une radiation K_α du cuivre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), à 40 kV et 50 mA. Un broyeur à boulet au carbure de tungstène a été utilisé afin de réduire la taille des cristaux à 50 μm . Initialement, les échantillons ont été préparés sur des porte-échantillons par chargement arrière (*backloading*). Cependant, pour diminuer

l'effet de l'orientation préférentielle des cristaux, la méthode par saupoudrage (*dusting*) a été employée.

3.2.3 Étude du changement des phases

L'analyse par ATD est utilisée afin de comprendre les cycles thermiques pour détecter les transitions des phases (exothermique et/ou endothermique), par rapport à un état de référence. La chaleur spécifique est une composante qui change en fonction de la température. De plus, elle varie dramatiquement lorsqu'un matériel subit un changement de phase, en raison de la différence du flux de chaleur traversant l'échantillon. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est une méthode similaire, qui permet de suivre l'évolution du flux thermique d'un échantillon en fonction de la température. Comme pour l'ATD, ce flux est directement proportionnel à la chaleur spécifique d'un échantillon, pour une température donnée [Klok, 2007].

L'analyse DSC est utilisée afin d'identifier les modifications dans le flux thermique traversant un échantillon et suivre les changements de phases, représentées par des transformations exothermiques et/ou endothermiques, par rapport à un état de référence.

Le flux thermique, soit φ (W), traversant un échantillon évolue en fonction de sa chaleur spécifique, soit C_p (J/K*kg) qui est une propriété qui varie en fonction de la température (K). Le flux thermique peut être décrit selon l'équation (3.4), où v_t est la vitesse d'augmentation de la température (K/s) et m est la masse de l'échantillon (kg) :

$$\varphi = C_p \cdot v_t \cdot m \quad (3.4)$$

En ce qui concerne le spodumène, selon la littérature, la conversion se trouve entre 950 °C et 1050 °C, et un pic endothermique devrait être observé dans cet intervalle de température pour la conversion en β -spodumène [White et McVoy, 1958]. De plus, un pic exothermique pourrait être observé vers 810 °C à pression atmosphérique pour la phase hexagonale, soit le γ -spodumène [Pankratz et Weller, 1967]. Au final, la mesure obtenue est le flux thermique traversant l'échantillon, lors d'une augmentation ou d'une diminution de la température à vitesse constante. Cette étape est importante car elle permettrait de déterminer toutes les transformations produites dans l'échantillon analysé.

Le système *DSC 404 F3 Pegasus®* (Netzsch) a été utilisé pour suivre le flux thermique, où l'échantillon étudié est placé dans des petites cuvettes d'alumine. La température augmente à une vitesse de 20 °C/min, et s'arrête à 1250 °C. Certains

échantillons de calibration ont été analysés jusqu'à 1300 °C. Une augmentation soudaine du flux thermique dans l'échantillon démontre une transition endothermique, donc il y a un emmagasinage d'énergie, tandis qu'une diminution illustre une transition exothermique, donc une libération d'énergie.

3.3 Préparation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, plusieurs échantillons ont été analysés. Le Tableau 3.2 présente l'ensemble des échantillons étudiés dans ce projet de recherche. La colonne de gauche présente chaque échantillon de **Minerai de Spodumène (MS)** calciné dans le cadre de cette étude, tandis que la colonne de droite présente chaque échantillon de **Calibration (CAL)** utilisé pour les méthodes de caractérisation de DRX et DSC. De plus, il est indiqué dans quel chapitre se retrouve chacun de ces échantillons.

Il est important de noter que l'échantillon D n'a pas subi d'analyse par ICP-MS, ni d'analyse par DRX, car ce concentré a été préparé en laboratoire en mélangeant 10 % massique de l'échantillon B avec 90 % massique de l'échantillon F.

De plus, l'échantillon RC n'a pas été analysé par ICP-MS puisqu'il s'agit d'une **Référence Certifiée (RC)** du *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Cet échantillon est certifié d'avoir 6,39 % m/m Li₂O.

Tableau 3.2 : Échantillons utilisés dans le cadre de cette étude

Échantillons MS	Chapitre	Échantillons CAL	Chapitre
A	4,6	RC	4
B	5	P1	4
C	5	P2	4
D	5	P3	4
E	5	BL	6
F	6	GN	6
		PH	6

3.4 Procédure expérimentale

Le traitement thermique du minerai de spodumène est primordial pour la conversion α vers β du spodumène. L'objectif est de comprendre l'effet des conditions opératoires sur un minerai de spodumène. L'étude du traitement thermique d'un minerai de spodumène est

divisée en trois parties et se distinguent selon les trois montages de four utilisés dans ce projet de recherche.

Pour chacun des montages utilisés, la procédure expérimentale est identique. Tout d'abord, il s'agit de définir la composition élémentaire du minerai, d'identifier les phases présentes et de déterminer leurs comportements thermiques lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Ensuite, la calcination du minerai de spodumène a lieu et se fait soit dans le four stationnaire, soit dans un des fours rotatifs. Avant chaque traitement thermique, le concentré étudié était placé dans une étuve dans 8 heures à 110 °C, pour minimiser l'humidité résiduelle sur la surface des particules. Et, il s'agit de rassembler les observations effectuées en laboratoire et les résultats d'analyses post-calcination permettent de déterminer, par exemple, le taux de conversion α vers β du spodumène (en pourcentage). Le taux de conversion est calculé à partir de l'intensité des pics du β -spodumène, obtenus par DRX. La première partie a été accomplie en mode stationnaire, la seconde partie dans un four rotatif possédant un tube de quartz, dont le diamètre interne (D_i) est de 2,54 cm, et la troisième partie dans un four rotatif d'échelle laboratoire avec un tube d'inconel de D_i de 6,70 cm. Les première et seconde parties constituent des analyses préliminaires à la troisième et dernière partie, afin de mieux comprendre le comportement d'un minerai de spodumène à températures élevées, mais elles ont aussi permis d'ajuster les méthodes de caractérisation employées afin d'améliorer leurs précisions.

3.4.1 Four stationnaire

Le four stationnaire utilisé pour le traitement thermique est présenté à la Figure 3.1.

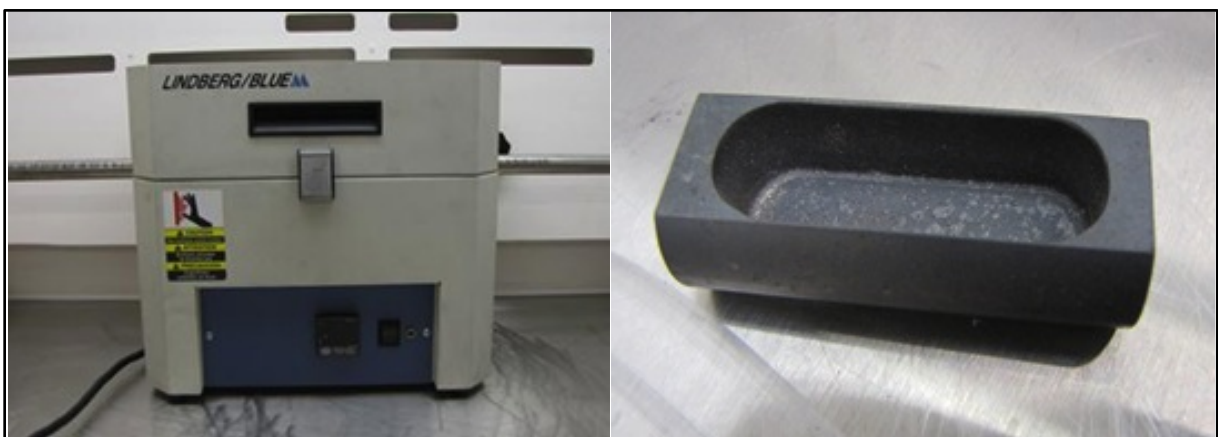


Figure 3.1 : Four rotatif avec tube (gauche) et porte-échantillon (droite) de 2,54 cm de large

L'équipement chauffant utilisé est un *Lindberg/Blue MTM 1100 °C Tube Furnaces*. La calcination des échantillons est accomplie dans un montage de tube d'acier inoxydable traversant le four résistif avec le porte-échantillon en inconel. Les résultats des essais complétés dans le four stationnaire sont présentés dans le chapitre 5.

3.4.2 Fours rotatifs

Typiquement, le système utilisé possédait une pente d'environ 4-5 %, une vitesse de 5 rotations par minute (RPM), un chargement d'environ 10 %, tout dépendamment du temps de résidence désiré.

Le temps de résidence dans un four rotatif de cette dimension est calculé selon l'équation développée par Peray et Waddell qui est présenté à l'équation (3.5) [Peray et Waddell, 1972]. Dans le cas de ce montage, la pente d'inclinaison du four est le seul paramètre qui varie pour changer le temps de résidence dans le four. Dans cette équation, t est le temps de résidence dans le tube (min), L est la longueur du tube de quartz (pi), N est la vitesse de rotation par heure (RPH), D_i est le diamètre interne du tube (pi), et S la pente du système (%).

$$t = \frac{11,4 \cdot L}{N \cdot D_i \cdot S} \quad (3.5)$$

Le traitement thermique se fait, donc, en continu à l'aide d'un alimentateur vibrant qui est placé à l'entrée de chacun des fours rotatifs. Le temps de résidence dans le four dépend de la vitesse de rotation du tube d'inconel, ainsi que de la pente que possède le montage.

(1) Four rotatif avec un diamètre interne de 2,54 cm

La Figure 3.2 présente le premier montage utilisé du four rotatif. Les résultats des essais complétés dans ce montage sont présentés dans le chapitre 5.

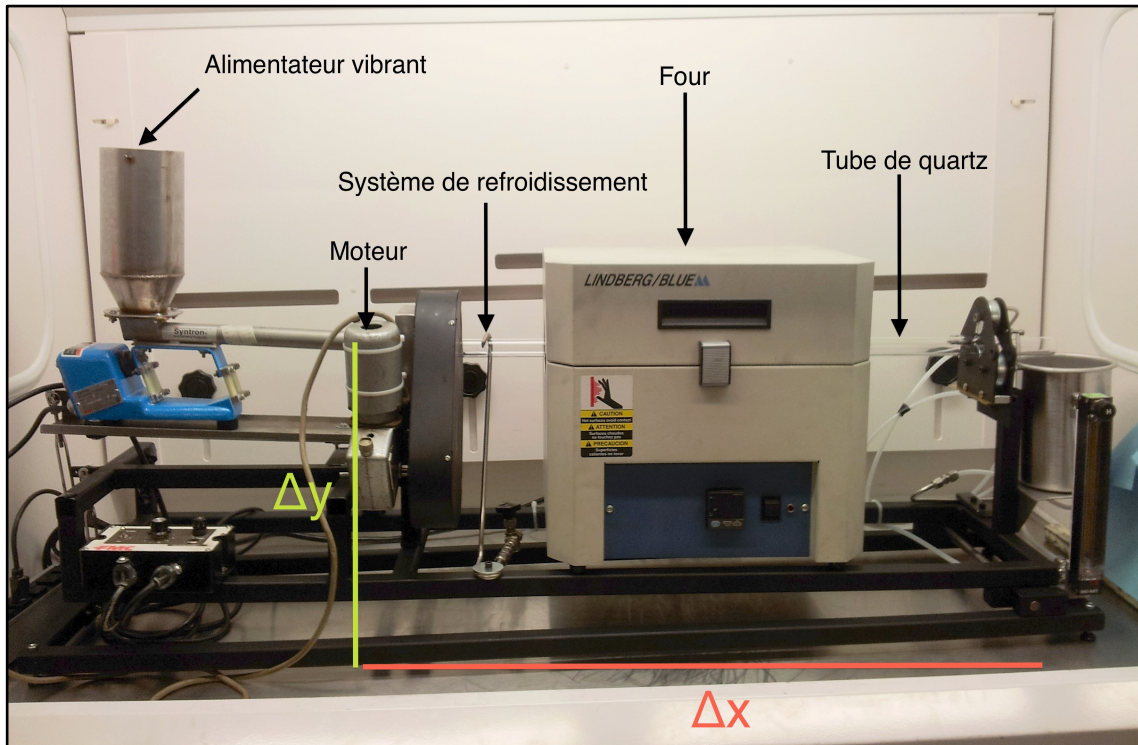


Figure 3.2 : Four rotatif utilisant un tube de quartz avec un diamètre interne de 2,54 cm

L'équipement chauffant utilisé est le même qu'en mode stationnaire, mais plusieurs améliorations ont été apportées au montage. Pour commencer, un système d'engrenage a été fabriqué et rajouté au four, ainsi qu'un moteur pour enclencher le mouvement rotatif. Un tube de quartz, ayant un D_i de 2,54 cm est utilisé pour transporter la matière. Un système de refroidissement à air a aussi été ajouté, afin de réduire la chaleur qui est transférée par le tube au système d'engrenage. Puis, un alimentateur vibrant est placé en amont du four et permet une alimentation constante du minerai de spodumène dans le four. Δx et Δy sont utilisées pour calculer la pente du système.

(2) Four rotatif avec un diamètre interne de 6,70 cm

Le montage utilisé est présenté à la Figure 3.3. La température du four s'ajuste par deux différents automates : un à droite et le second à gauche, et chacun est respectivement associé aux éléments chauffants de la section de droite et de gauche. L'équipement chauffant est le *YC-1200RT Double Zone Rotary Furnace*. Malheureusement, le courant exigé pour utiliser les deux sections simultanément est trop important et déclencher le disjoncteur. Donc, la section de gauche est placée à 500 °C, tandis que la section de droite est programmée pour la température désirée pour l'essai en question.

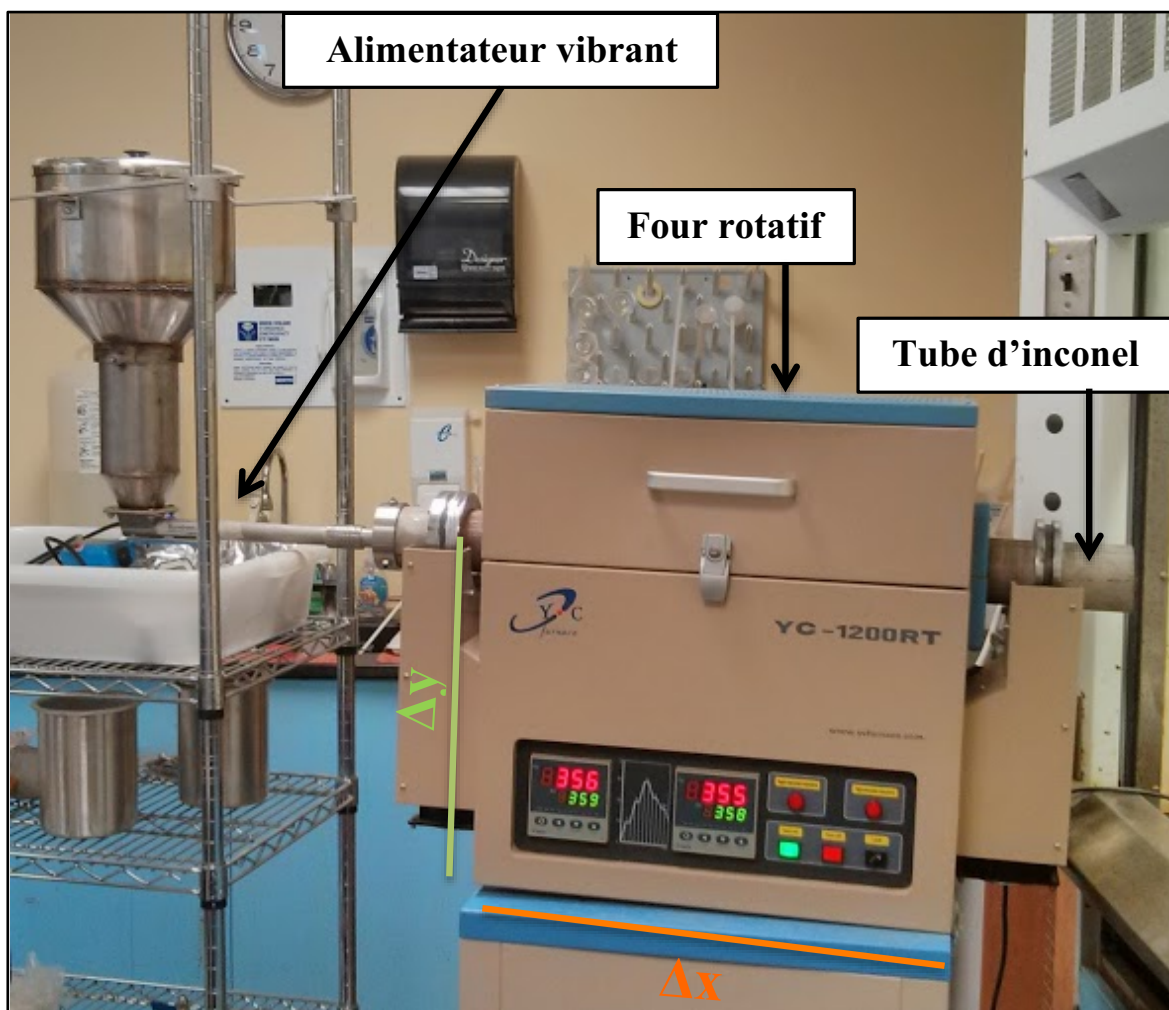


Figure 3.3 : Four rotatif d'échelle laboratoire ayant un D_i de 6,70 cm

3.5 Quantification de la conversion

La méthode par saupoudrage, employée lors de l'analyse DRX, permet de suivre les principaux pics caractéristiques de l' α -spodumène et du β -spodumène, et après le traitement thermique, de déterminer le taux de conversion.

Selon des analyses préliminaires effectuées par le groupe de recherche, le β -spodumène possède une très faible orientation préférentielle (intensité du plan $\{2\ 0\ 1\}$ est prédominante), contrairement à l' α -spodumène (intensité des plans $\{-2\ 2\ 1\}$ et $\{3\ 1\ 0\}$ peut être inversée si broyage n'est pas suffisant). Il est alors possible de mettre en relation la concentration de spodumène avec l'intensité de ses pics caractéristiques.

Le Tableau 3.3 présente la liste des trois premiers pics les plus importants pour chacune des phases de spodumène en DRX. L'importance d'un pic est déterminée en

fonction de son intensité (axe des ordonnées) pour un certain angle de diffraction, identifiée selon la valeur de 2θ (axe des abscisses). Le premier pic caractéristique de l' α -spodumène et du β -spodumène pour une valeur de 2θ , respectivement, de $30,58^\circ$ et $25,53^\circ$, détiennent l'intensité maximale pour chacune des phases à l'état pur. L'intensité des pics 2 et 3 sont moindres que le premier. Finalement, l'intensité maximale de ces pics varie en fonction de la concentration de spodumène présente dans l'échantillon. Étant donné les nombreux pics qui peuvent se trouver dans un diffractogramme, en raison de la complexité minéralogique des échantillons, le Tableau 3.3 présente la liste des 3 principaux pics les plus importants à suivre lors de la conversion α vers β du spodumène.

Tableau 3.3 : Premiers pics de DRX caractéristiques aux phases de spodumène étudiées

Pics importants	2θ α -spodumène - $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($^\circ$)	2θ β -spodumène - $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($^\circ$)
1	30,58	25,53
2	32,02	22,71
3	21,11	28,18

Dans le cas de cette étude, seule l'intensité du pic le plus important de l' α -spodumène ($30,58^\circ$) et du β -spodumène ($25,53^\circ$) sont utilisées. Les méthodes de préparation des échantillons pour l'analyse DRX sont suffisantes pour suivre le taux de conversion α vers β du spodumène en fonction des pics de diffraction, car le spodumène perd son orientation préférentielle lorsqu'il est soumis à des températures supérieures à 950°C .

Selon le partenaire industriel, les critères de conception exigeaient un traitement thermique à 1050°C pendant 15 minutes du minerai de spodumène. À ces conditions, la conversion de spodumène est complète et l'intensité du pic le plus important du β -spodumène atteint un maximum ($I_{\beta,p}^n$). Cette donnée devient donc un point de référence pour la calcination du minerai de spodumène et le pourcentage de conversion des échantillons se calcule alors par rapport à ce point de référence. Dans l'équation (3.6), ω_β représente le pourcentage massique de β , ou le taux de conversion, dans l'échantillon étudié et I_k^n représente l'intensité du pic caractéristique du β -spodumène traité à des conditions opératoires k , pour un minerai ayant une concentration de spodumène de n .

$$\omega_{\beta} = \frac{I_k^n}{I_{\beta,P}^n} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Cette équation s'avère simple, puisque les conditions optimales sont connues. Or, la complexité minéralogique empêche d'avoir un minéral où la composition à l'entrée du four reste constante. Cette variation affecte non seulement la concentration de spodumène, qui influence à son tour l'intensité du premier pic de β -spodumène, mais aussi le coefficient d'absorption massique (μ/ρ) et la masse volumique (ρ) du minéral traité.

L'équation (3.9) est une alternative dans le calcul du taux de conversion, et est développée par Brandon et Kaplan [Brandon et Kaplan, 2008]. À partir de la loi de Beer-Lambert, présentée à l'équation (3.2), la concentration massique d'une espèce se calcule comme étant le ratio de l'intensité du faisceau mesuré par rapport à l'intensité du faisceau incident. D'après Brandon et Kaplan, dans le cas d'un mélange, le coefficient d'absorption massique du mélange $(\mu/\rho)_m$ dépend de la quantité relative de chacune des phases (a, b, \dots, z) présentes dans le minéral. Ceci est présenté à l'équation 3.7.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \omega_a \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a + \omega_b \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_b + \dots + \omega_z \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_z \quad (3.7)$$

La quantification d'une phase dans un mélange, entre deux substances a et b , peut être complétée, pour finalement donner l'équation (3.8). Dans cette équation, $I_{a,P}$ représente l'intensité maximale de la substance a pure, I_a est l'intensité mesurée de la substance a dans l'échantillon contenant a et b .

$$\frac{I_a}{I_{a,P}} = \frac{\omega_a \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a}{\omega_a \cdot \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_a - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_b\right] + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_b} \quad (3.8)$$

Cependant, l'équation (3.8) ne prend pas en compte l'équation (3.7), qui joue un rôle essentiel dans la détermination de la concentration, étant donnée la complexité minéralogique des échantillons. En utilisant les résultats des analyses élémentaires et DRX, et en jumelant les équations (3.7) et (3.8) ensemble, il est possible d'estimer la concentration de β -spodumène dans le minéral (ω_{β}), présentée à l'équation (3.9). Elle dépend à la fois des coefficients d'absorption massique du minéral à l'entrée du four $(\mu/\rho)_{a,m}$ et à la sortie du four $(\mu/\rho)_{\beta,m}$, de l'intensité du pic caractéristique du β -spodumène

$(I_{\beta,k}^n)$ et de l'intensité maximale calculée du premier pic caractéristique du β -spodumène pour une concentration n ($I_{\beta,max}^n$).

$$\omega_{\beta} = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha,m}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha,m} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\beta,m} \cdot \left(\frac{I_{\beta,max}^n}{I_{\beta,k}^n}\right) - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\beta,m}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Le point faible de cette méthode est dans l'estimation du coefficient d'absorption massique, qui est proportionnel aux composés présents, ainsi que leurs quantités. Dans le cadre de cette étude, seul les composés identifiés par DRX dans la pegmatite sont considérés et leurs fractions massiques sont estimées par rapport aux résultats de l'analyse élémentaire par ICP-MS.

3.6 Étude thermodynamique des phases

Selon les articles publiés antérieurement, il est évident que la complexité minéralogique du minerai de spodumène est problématique pour un traitement thermique efficace en industrie. Chaque étude a présenté des températures de fusion différentes pour le minerai de spodumène. Toutefois, il ne semble pas y avoir d'explication, à part que le spodumène diminue la température de fusion du matériel. Or, le spodumène se liquéfie à 1423 °C, et certains auteurs ont répertoriés des températures de fusion aussi bas que 1000 °C [Hatch, 1943] et [Mellor, 1930]. Puisque la grande majorité de ces études proviennent de la première moitié du 20^e siècle, les calculs thermodynamiques permettraient d'identifier les phases en cause.

Dans le cadre de ce projet de recherche, le logiciel d'intérêt est *FactSage* version 6.4 pour calculer les compositions à l'équilibre thermodynamique de différents systèmes. Ce logiciel est très utilisé dans le domaine de la métallurgie puisqu'il permet d'obtenir la réactivité des phases solides, utilisant le principe de minimiser l'énergie libre de Gibbs. Les calculs dans *FactSage* sont faits par rapport aux résultats des analyses élémentaires, de DRX et de DSC. Le module « Diagramme de phase » (*Phase Diagram*) est employé avec les banques de données *FToxid* et *FactPS*. *FToxid* comprend les diverses phases d'oxyde de l'albite, du microcline et du quartz, tandis que *FactPS* est une banque de données des substances à l'état pur. De plus, la banque de données *FactPS* est la seule qui

contient les composés de lithium, tel que le spodumène. Ces diagrammes permettent de déterminer la température d'eutectique, ainsi que les phases qui contribuent à la liquéfaction des échantillons. Ces calculs vérifient les résultats de DSC qui montrent des transformations à des températures données, à travers l'analyse de l'échantillon. Les réactifs considérés pour les calculs thermodynamiques sont ceux dont leurs présences ont été confirmées dans la pegmatite de spodumène par DRX, et leurs concentrations sont basées sur l'analyse élémentaire.

Le bilan d'énergie pour l'équilibre thermodynamique d'un système isothermique et isobarique, selon le principe de Gibbs, peut être décrit selon l'équation (3.10), où M représente le nombre d'espèces présent sous forme de phases condensées, N_p le nombre de phases mélangées, N_c le nombre de composantes dans les phases mélangées, n_{ij} la quantité molaire de l'espèce i dans la phase j (mol), n_j est la quantité molaire totale de la phase j (mol), G est l'énergie libre (J/mol), G_{ij}^0 est l'énergie libre partielle à l'état de référence (J/mol), G_j^0 est l'énergie libre de l'espèce j dans son état de référence (J/mol), \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits (8,31441 J/mol*K), T la température du système (K), f_{ij} est la fugacité partielle de l'espèce i dans la phase j (kPa) et f_{ij}^0 est la fugacité de l'espèce i dans la phase j à l'état de référence (kPa) [Lantagne *et al*, 1988].

$$G = \sum_{j=1}^M G_j^0 n_j + \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} n_{ij} \left(G_{ij}^0 + \mathcal{R}T \ln \frac{f_{ij}}{f_{ij}^0} \right) \quad (3.10)$$

Selon Lantagne *et al*, l'équation (3.10) est une représentation générale de l'énergie de Gibbs et son application à des cas spécifiques se fait par l'entremise du ratio de la fugacité.

Il est possible de calculer l'équilibre des réactions de phases et composantes multiples pour des systèmes industriels. Pour en arriver à cette fin, son module peut accéder à plusieurs substances et solutions dans sa base de données, simultanément, lors des calculs. De plus, sa grande banque de données thermodynamiques permet de calculer les diagrammes de phases, ainsi qu'évaluer et optimiser différentes solutions solides, en fonction de la composition d'une substance [FactSage, 2010].

Dans ce cas-ci, les espèces condensées sont considérées insolubles les unes par rapport aux autres. Le bilan de masse est formulé afin de satisfaire un bilan atomique pour

le système, puisque l'équilibre chimique et l'équilibre des phases se produisent simultanément. Ceci est présenté à l'équation (3.11), où A_{li} représente le nombre d'élément l dans l'espèce i , \mathbf{b}_l est le nombre de moles total de l'élément l et N_e le nombre d'élément [Lantagne *et al*, 1988].

$$\sum_{j=1}^M A_{li} \mathbf{n}_i + \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} A_{li} \mathbf{n}_{ij} = \mathbf{b}_l, \quad l = 1, 2, \dots, N_e \quad (3.11)$$

Finalement, une dernière contrainte s'impose dans les calculs, celle de la non négativité (*nonnegativity constraints*). Cette contrainte stipule que le nombre de mole doit être positif ou nul. Ceci peut être décrit comme à l'équation (3.12) [Lantagne *et al*, 1988].

$$\mathbf{n}_{ij} \geq 0 \begin{cases} i = 1, 2, \dots, N_e \\ j = 1, 2, \dots, N_p \end{cases} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{n}_j \geq 0 \quad j = 1, 2, \dots, M$$

Donc, le but de calculer les diagrammes de phases est de comprendre l'interaction entre les différentes phases présentes dans le minerai, et même cibler les points eutectiques, s'il y a lieu. Cette étape est innovatrice puisque l'analyse thermodynamique d'un minerai de spodumène n'a toujours pas fait surface dans la littérature.

Les conditions initiales pour les calculs thermodynamiques se font à pression atmosphérique en mélangeant trois différentes espèces. Ces systèmes simplifiés permettent de mieux comprendre les changements de phase observés par DSC. De plus, les différentes phases considérées des espèces sont indiquées entre parenthèses après celles-ci.

Le premier système consiste en un mélange initial de spodumène, d'albite et de quartz. La concentration de spodumène est maintenue constante, soit une concentration de 40 % m/m, tandis que le quartz et l'albite combient pour 60 % m/m du mélange, où la concentration de quartz diminue au détriment de celle de l'albite.

Le second système est similaire au premier, mais le microcline remplace l'albite dans le mélange initial. La concentration massique de spodumène est constante (40 % m/m) et la différence est complétée par le quartz et le microcline.

Le troisième système est un modèle simplifié de la pegmatite de spodumène, en mélangeant initialement du quartz, albite et microcline. Dans ce cas-ci, le spodumène est absent car il n'appartient pas à la banque de données *FToxid*. Ceci est important afin de valider les résultats de DSC de l'échantillon A et des échantillons de calibration. La

concentration de quartz est constante, soit 50 % m/m, tandis que les concentrations d'albite et de microcline varient pour combler la différence.

Les espèces suivantes ont été considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système spodumène-albite-quartz :

Li (g)	SiO ₂ (liq)	Na ₂ O (s3)
Li ₂ (g)	Li (liq)	Al ₂ O ₃ (s)
O (g)	Li ₂ O (liq)	Al ₂ O ₃ (s2)
O ₂ (g)	LiAlO ₂ (liq)	Al ₂ O ₃ (s3)
O ₃ (g)	Li ₂ SiO ₃ (liq)	Al ₂ O ₃ (s4)
LiO (g)	(Li ₂ O) ₂ (SiO ₂) (liq)	NaAlO ₂ (s)
Li ₂ O (g)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (liq)	NaAlO ₂ (s2)
Li ₂ O ₂ (g)	Li (s)	NaAl ₉ O ₁₄ (s)
Na (g)	Li ₂ O (s)	Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉ (s)
Na ₂ (g)	Li ₂ O ₂ (s)	SiO ₂ (s)
NaO (g)	LiAl (s)	SiO ₂ (s2)
LiONa (g)	LiAlO ₂ (s)	SiO ₂ (s3)
Al (g)	Li ₂ SiO ₃ (s)	SiO ₂ (s4)
Al ₂ (g)	(Li ₂ O) ₂ (SiO ₂) (s)	SiO ₂ (s5)
AlO (g)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (s)	SiO ₂ (s6)
AlO ₂ (g)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (s2)	SiO ₂ (s7)
Al ₂ O (g)	LiAlSiO ₄ (s)	SiO ₂ (s8)
Al ₂ O ₂ (g)	LiAlSiO ₄ (s2)	Na ₂ SiO ₃ (s)
Al ₂ O ₃ (g)	LiAlSi ₂ O ₆ (s)	Na ₄ SiO ₄ (s)
Si (g)	LiAlSi ₂ O ₆ (s2)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s)
Si ₂ (g)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (s)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s2)
Si ₃ (g)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (s2)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s3)
SiO (g)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₄ (s)	Na ₆ Si ₂ O ₇ (s)
SiO ₂ (g)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₄ (s2)	Na ₆ Si ₈ O ₁₉ (s)
Na ₂ O (liq)	Na ₂ O (s)	
Al ₂ O ₃ (liq)	Na ₂ O (s2)	

Les espèces suivantes ont été considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système spodumène-microcline-quartz :

Li (g)	Li ₂ O (liq)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s3)
Li ₂ (g)	LiAlO ₂ (liq)	K ₂ Si ₄ O ₉ (s)
O (g)	SiO ₂ (liq)	K ₂ Si ₄ O ₉ (s2)
O ₂ (g)	Li ₂ SiO ₃ (liq)	KAlSiO ₄ (s)
O ₃ (g)	(Li ₂ O) ₂ (SiO ₂) (liq)	KAlSiO ₄ (s2)
LiO (g)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (liq)	KAlSi ₂ O ₆ (s)
Li ₂ O (g)	Al ₂ O ₃ (s)	KAlSi ₂ O ₆ (s2)
Li ₂ O ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (s2)	KAlSi ₃ O ₈ (s)
Al (g)	Al ₂ O ₃ (s3)	KAlSi ₃ O ₈ (s2)
Al ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (s4)	KAlSi ₃ O ₈ (s3)
AlO (g)	SiO ₂ (s)	Li (s)
AlO ₂ (g)	SiO ₂ (s2)	Li ₂ O (s)
Al ₂ O (g)	SiO ₂ (s3)	Li ₂ O ₂ (s)
Al ₂ O ₂ (g)	SiO ₂ (s4)	LiAl (s)
Al ₂ O ₃ (g)	SiO ₂ (s5)	LiAlO ₂ (s)
Si (g)	SiO ₂ (s6)	Li ₂ SiO ₃ (s)
Si ₂ (g)	SiO ₂ (s7)	(Li ₂ O) ₂ (SiO ₂) (s)
Si ₃ (g)	SiO ₂ (s8)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (s)
SiO (g)	Al ₂ Si ₂ O ₇ (s)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (s2)
SiO ₂ (g)	K ₂ O (s)	LiAlSiO ₄ (s)
K (g)	KAlO ₂ (s)	LiAlSiO ₄ (s2)
K ₂ (g)	KAlO ₂ (s2)	LiAlSi ₂ O ₆ (s)
KO (g)	KA ₁₉ O ₁₄ (s)	LiAlSi ₂ O ₆ (s2)
Al ₂ O ₃ (liq)	K ₂ Al ₁₂ O ₁₉ (s)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (s)
SiO ₂ (liq)	K ₂ SiO ₃ (s)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₂ (s2)
K ₂ O (liq)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₄ (s)
Li (liq)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s2)	(Li ₂ O)(Al ₂ O ₃)(SiO ₂) ₄ (s2)

Les espèces suivantes ont été considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système quartz-albite-microcline :

Na ₂ O (liq)	SiO ₂ (s4)	K ₂ O (s)
Al ₂ O ₃ (liq)	SiO ₂ (s5)	KAlO ₂ (s)
SiO ₂ (liq)	SiO ₂ (s6)	KAlO ₂ (s2)
K ₂ O (liq)	SiO ₂ (s7)	KAl ₉ O ₁₄ (s)
Na ₂ O (s)	SiO ₂ (s8)	K ₂ Al ₁₂ O ₁₉ (s)
Na ₂ O (s2)	Na ₂ SiO ₃ (s)	K ₂ SiO ₃ (s)
Na ₂ O (s3)	Na ₄ SiO ₄ (s)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s)
Al ₂ O ₃ (s)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s2)
Al ₂ O ₃ (s2)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s2)	K ₂ Si ₂ O ₅ (s3)
Al ₂ O ₃ (s3)	Na ₂ Si ₂ O ₅ (s3)	K ₂ Si ₄ O ₉ (s)
Al ₂ O ₃ (s4)	Na ₆ Si ₂ O ₇ (s)	K ₂ Si ₄ O ₉ (s2)
NaAlO ₂ (s)	Na ₆ Si ₈ O ₁₉ (s)	KAlSiO ₄ (s)
NaAlO ₂ (s2)	Al ₂ Si ₂ O ₇ (s)	KAlSiO ₄ (s2)
NaAl ₉ O ₁₄ (s)	NaAlSiO ₄ (s)	KAlSi ₂ O ₆ (s)
Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉ (s)	NaAlSiO ₄ (s2)	KAlSi ₂ O ₆ (s2)
SiO ₂ (s)	NaAlSi ₂ O ₆ (s)	KAlSi ₃ O ₈ (s)
SiO ₂ (s2)	NaAlSi ₃ O ₈ (s)	KAlSi ₃ O ₈ (s2)
SiO ₂ (s3)	NaAlSi ₃ O ₈ (s2)	KAlSi ₃ O ₈ (s3)

3.7 Conclusion

L'analyse DSC, technique d'analyse similaire à l'ATD, est une méthode appropriée pour suivre le comportement thermique du minerai. Elle permet aussi de connaître la température de liquéfaction du matériel, avant même que le minerai soit calciné dans le four rotatif.

La quantification de la conversion est possible à partir de la loi de Beer-Lambert, en combinant les résultats de l'analyse par ICP-MS et de DRX. La quantité de β -spodumène est calculée par rapport à l'intensité du premier pic caractéristique du β -spodumène, ainsi que son coefficient d'absorption massique dans le minerai analysé. Ces données varient en fonction des phases identifiées par DRX, ainsi que de leurs concentrations obtenues par ICP-MS.

L'analyse DRX combinée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont appropriées pour suivre la conversion du spodumène, et même prédire l'impact des impuretés sur le point de fusion du minerai étudié. Ces méthodes ont été choisies car elles sont peu coûteuses, la formation pour la main d'œuvre est abordable et ces méthodes peuvent facilement être incorporée en usine.

De plus, les techniques de caractérisation utilisées (DRX et DSC) permettent de finalement vérifier les diagrammes de phases avec le logiciel de *FactSage*, afin de comprendre la provenance de la phase liquide. Cette étape est d'un grand intérêt, puisque ce type de mesure pour un minerai de spodumène est inexistant dans la littérature.

Malgré toutes les études qui permettent l'identification de la structure cristalline du spodumène, l'analyse par DRX est la seule qui permet non seulement de suivre la conversion, mais aussi d'identifier les autres structures cristallines pouvant se trouver dans le minerai, telles que les impuretés.

CHAPITRE 4 - PEGMATITE DE SPODUMÈNE

4.1 Introduction

La pegmatite de spodumène contient naturellement dans sa matrice, non seulement le spodumène, mais aussi du quartz, du feldspar ($[\text{Na,K}]\text{Si}_3\text{O}_8$) et du mica ($[\text{K,Na,Ca}]_2[\text{Al,Mg,Fe}]_{4-6}[\text{Si,Al}]_8\text{O}_{20}[\text{OH,F}]_4$), [Blazy et Jdid, 2011], [Kesler *et al*, 2012], [Kyonka et Cook, 1954] et [Wietelmann et Bauer, 2000], et même des traces d'élément qui forment des structures isomorphes à celle de l' α -spodumène [Gabriel *et al*, 1942]. Ces composés peuvent être physiquement associés au spodumène (ou emboîtés) [Anderson, 2013] et [White et McVoy, 1958]. La formation des autres aluminosilicates alcalins, tel que le feldspar, se produit par le remplacement des sites de lithium par le sodium (Na) ou potassium (K) pour former, respectivement, l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ou le microcline (KAlSi_3O_8) [Garrett, 2004] et [Wietelmann et Bauer, 2000].

Les emboîtements parmi les composés du feldspar sont communs [Smith et Brown, 1988]. Certaines recherches suggèrent que le feldspar est un emboîtement de type perthitique de phases riches en albite et microcline [Goldich et Kinser, 1939], [Parsons, 2010] et [Smith et Brown, 1988] et résulte en une décomposition spinodale du feldspar, qui se produit durant un refroidissement lent à partir de hautes températures [Smith et Brown, 1988]. Les diagrammes de phases sont présentés par Smith et Brown (1988) pour établir la relation entre le microcline et l'albite, selon leurs composition et températures, lors de leurs formations à partir de la phase liquide.

Plusieurs études antérieures ont montré l'effet de la haute résistance chimique de l' α -spodumène et du faible coefficient de dilatation du β -spodumène comme additif sur divers matériaux dans l'industrie du verre et de la céramique en fonction de sa concentration en lithium [Bayuseno *et al*, 1999], [Haigh, 1997], [Jewell *et al*, 1991] et [Karmakar *et al*, 2002]. Certains auteurs ont étudié la conversion α vers β du spodumène d'un échantillon pur [Ellestad et Leute, 1950], [Ellestad et Leute, 1954], [Endell et Rieke, 1912], [Fraas et Ralston, 1937] et [Mellor, 1930], et très peu ont investigué la conversion en présence des autres composés de la pegmatite [Botto *et al*, 1975a], [Botto *et al*, 1975b], [Botto *et al*, 1976a], [Botto *et al*, 1976b], [Botto *et al*, 1976c] et [White et McVoy, 1958]. D'après leurs résultats, la température de conversion serait corrélée à la présence

d'impureté et le mélange entre spodumène et microcline diminuerait la température de liquéfaction du matériel. Mis à part ces quelques résultats, le comportement thermique du minerai de la pegmatite de spodumène n'a toujours pas été examiné. De telles études sont encore relativement peu nombreuses pour un minerai dont la demande d'exploitation ne cesse d'augmenter.

Aussi, quelques enquêtes ont été complétées sur le comportement thermique de certains minéraux, tels que le quartz, l'albite et le microcline, en utilisant le *Ash Fusion Test* (AFT). Les résultats suggèrent que les points eutectiques entre le quartz et l'albite, et entre le quartz et le microcline, théoriquement à 1050 °C et 990 °C, se forment pour l'albite à 1062 °C, mais l'eutectique entre le quartz et le microcline ne se produit pas (*Behaviour of selected minerals in an improved ash fusion test: quartz, potassium feldspar, sodium feldspar, kaolinite, illite, calcite, dolomite, siderite, pyrite and apatite*) [Reifenstein *et al*, 1999]. Selon Reifenstein *et al*, les écarts importants observés entre les valeurs théoriques et expérimentales sont dues à la taille des particules qui sont trop grossières, et provoquerait une réponse individuellement des minéraux à températures élevées. Par conséquent, la réaction eutectique à 990 °C se produirait seulement pour les particules de quartz et microcline qui se touchent directement. Dans le cas contraire, le microcline se décomposerait avec l'augmentation de température en KAlSi_2O_6 et en tridymite (SiO_2), pour éventuellement débiter sa liquéfaction à 1150 °C. Mais, il semblerait qu'une compréhension approfondie des mécanismes de transformation du microcline est déficiente dans la littérature [Parsons, 2010]. Les emboîtements peuvent créer les variations dans la composition du matériel, ce qui influencerait aussi le réseau cristallin des composés. Par conséquent, ceci aura un impact sur le degré d'ordre des composantes, qui affectera leurs propriétés thermodynamiques.

Le but de ce chapitre est d'analyser et prédire le comportement thermique d'un échantillon de pegmatite de spodumène, en utilisant seulement les résultats des analyses de DRX et DSC, ainsi que d'étudier son traitement thermique dans un petit four rotatif. De plus, le développement d'une phase liquide durant le traitement thermique est d'un grand intérêt, puisque la formation de cette phase va absorber l'énergie dans le four rotatif, et ceci pourrait diminuer le rendement de conversion et même diminuer le rendement de lixiviation du lithium [White et McVoy, 1958]. La calcination du minerai de spodumène est

l'étape critique de la production de carbonatation : comprendre le comportement thermique des autres composantes de la pegmatite est crucial et fondamental pour une efficacité optimale de ce procédé chimique.

4.2 Présentation des échantillons

Dans ce chapitre, deux lots de pegmatite de spodumène ont été utilisés d'une même source industrielle. Le premier lot est un échantillon de pegmatite déjà moulu (échantillon A) en une fine poudre ayant une taille moyenne de particules de 200 μm , tandis que le second lot est un échantillon brut de pegmatite ayant un diamètre de 20 cm. Celle-ci est présentée à la Figure 4.1. Finalement, l'échantillon RC du NIST, a aussi été utilisé, à des fins de comparaisons. Cet échantillon est certifié d'avoir une concentration de 6,39 % m/m Li_2O .

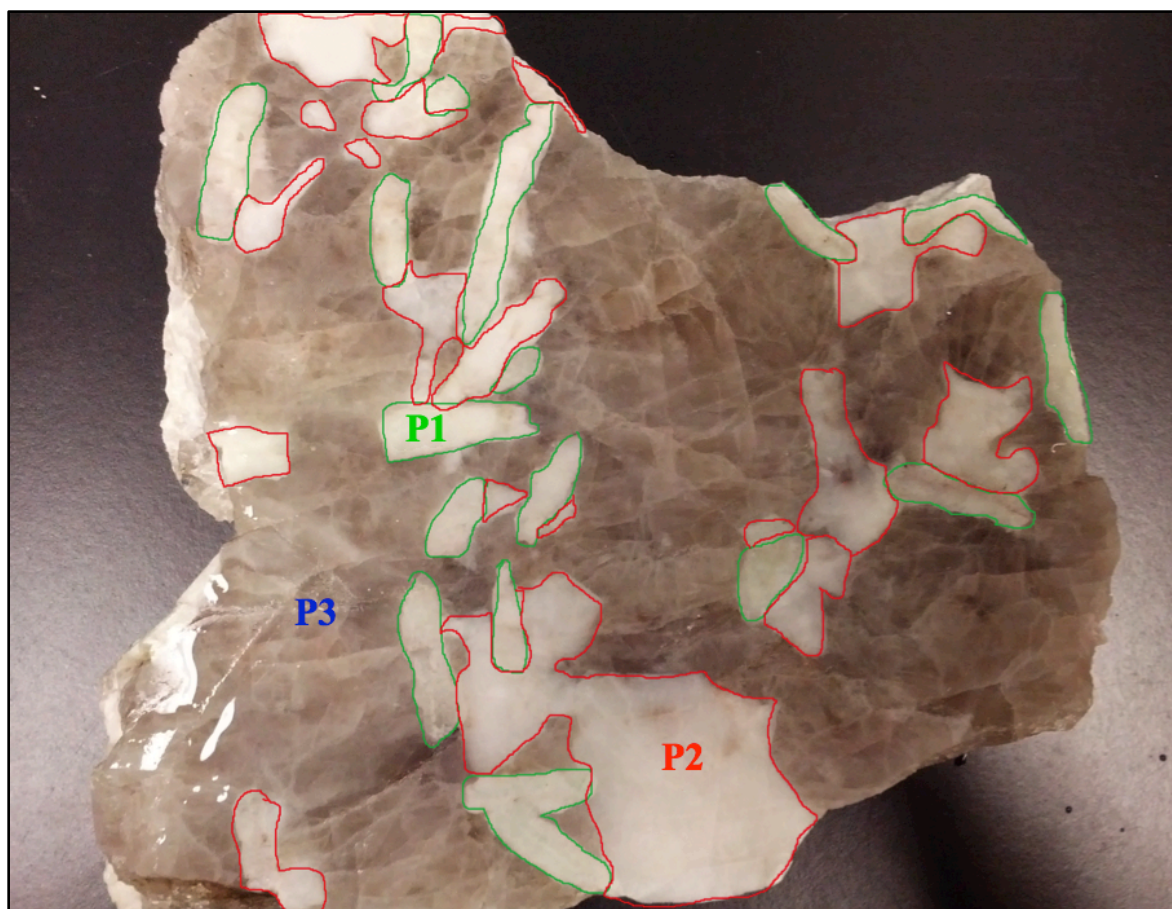


Figure 4.1 : Coupe transversale d'un échantillon de pegmatite brut qui regroupe les échantillons de calibration P1 (vert), P2 (rouge) et P3 (bleu)

En concassant l'échantillon de pegmatite brut en laboratoire, il a été possible de séparer trois différents types de fragment qui ont servi comme échantillons de calibration. Le premier fragment de pegmatite (P1) est opaque et a un teint verdâtre; le second fragment (P2) est aussi opaque, mais d'un teint blanc; le troisième fragment (P3) est d'une apparence vitreuse et possède un teint gris-rosé. Les trois fragments de la pegmatite qui ont été séparés les uns des autres sont présentés à la Figure 4.2.

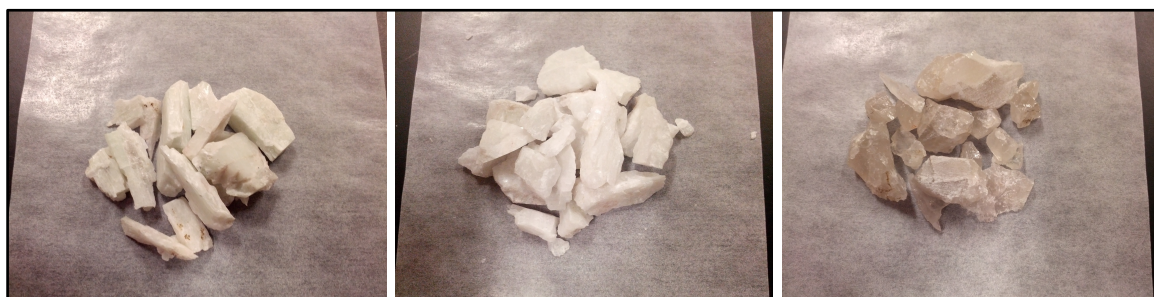


Figure 4.2 : Échantillons de calibration P1 (gauche), P2 (centre) et P3 (droite)

Une fois séparée, ces trois échantillons de calibration sont broyés individuellement, selon la méthode proposée au chapitre 3, afin de les préparer pour les analyses DRX et DSC.

4.3 Procédure expérimentale

L'analyse élémentaire est complétée par ICP-MS par le fournisseur du minerai, et les résultats sont présentés à la section 4.4.1. Les structures cristallines de chacun des échantillons sont étudiées par DRX et le comportement thermique est analysé par DSC, et leurs résultats sont présentés aux sections 4.4.2 et 4.4.3, respectivement. Ensuite, les résultats des calculs de *FactSage* sont présentés à la section 4.5 et représentent une structure simplifiée du système thermodynamique. L'ensemble de ces résultats permet de mettre en relation un échantillon de minerai de spodumène avec les échantillons de calibration provenant d'un échantillon brut de pegmatite.

4.4 Résultats de la caractérisation

4.4.1 Étude de la composition élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire pour l'échantillon A sont présentés dans le Tableau 4.1. Les concentrations sont indiquées sous forme d'oxyde. Dans cet échantillon de

mineral de spodumène, la concentration de lithium est de 1,41 % m/m Li_2O , ce qui signifierait une concentration de spodumène de 17,6 % m/m.

Tableau 4.1 : Résultats de l'analyse élémentaire de l'échantillon A par ICP-MS

Oxydes	[A] (% m/m)
Li_2O	1,41
K_2O	2,04
Al_2O_3	15,0
Fe_2O_3	0,490
MnO	0,146
MgO	0,177
CaO	0,425

4.4.2 Étude des phases

L'analyse par DRX démontre la présence de certaines phases qui sont natives à la pegmatite de spodumène, dans l'échantillon de mineral de spodumène (échantillon A) et les échantillons de calibration. Seule une analyse qualitative est effectuée sur les échantillons analysés. Les résultats des analyses DRX sont présentés pour chacun des échantillons.

(1) Échantillon A : concentré à 1,41 % m/m Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon A est présenté à la Figure 4.3.

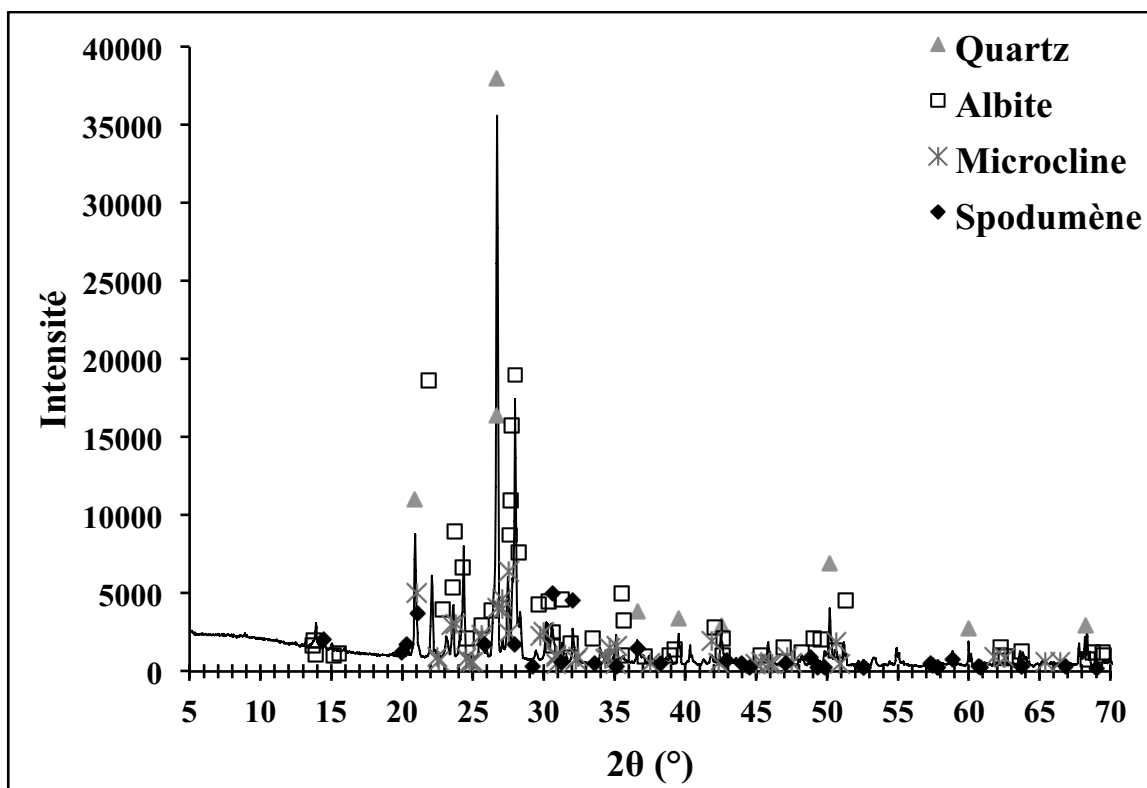


Figure 4.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon A à pression atmosphérique

Le diffractogramme de rayons X de cet échantillon présente les phases suivantes : quartz, albite, microcline et spodumène. La majorité des réflexions du diffractogramme de rayons X ont pu être identifiées avec ces quatre espèces présentes dans la banque de données. Il est intéressant de voir que la région du diffractogramme de rayons X pour 2θ compris entre 20° et 30° reflète principalement des pics provenant de l'albite et du microcline (voir Figure 4.6). Sachant ceci, ces mêmes fiches de référence pourraient être utilisées à nouveau pour d'autres échantillons de minéral de spodumène plus compliqués à analyser, en raison de la complexité minéralogique du site d'exploitation, puisqu'il s'agit d'un minéral provenant du même site.

(2) Échantillon de calibration RC : concentré à 6,39 % m/m Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de la référence certifiée du NIST est présenté à la Figure 4.4.

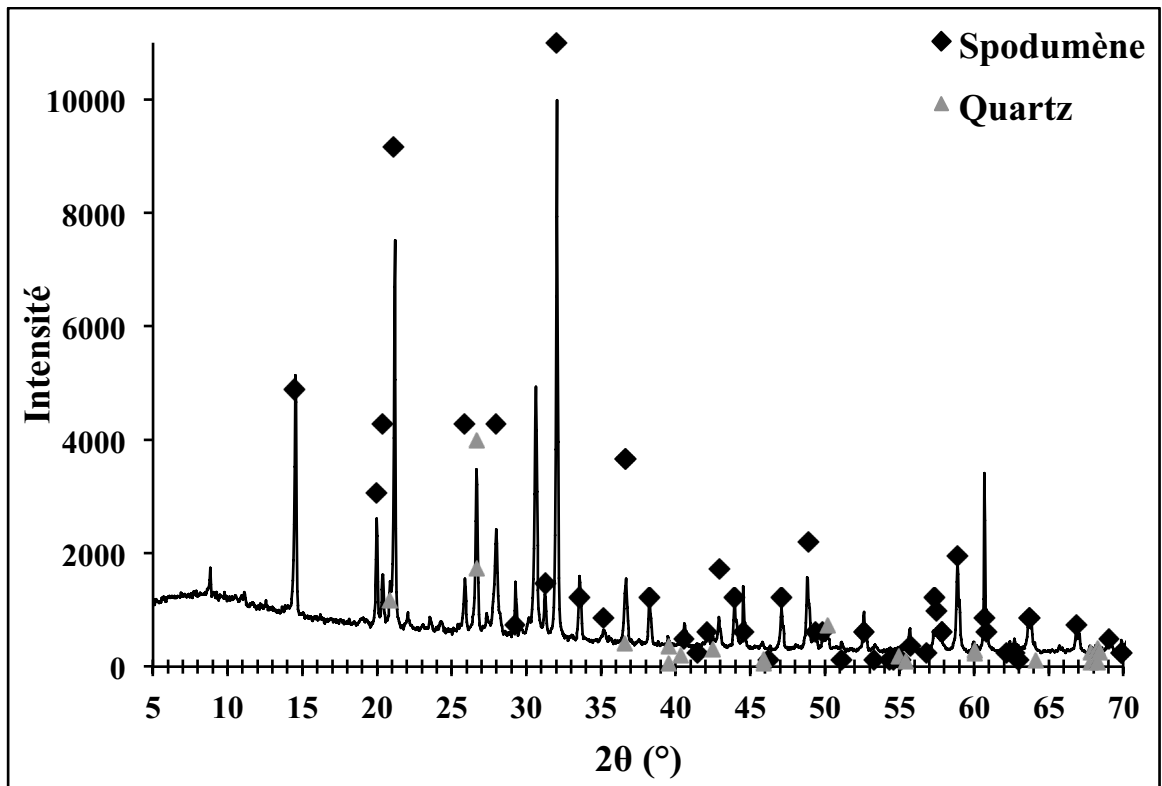


Figure 4.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon RC à pression atmosphérique

Une nette différence est observée entre cet échantillon et le précédent. La variation de la concentration de spodumène est clairement observée par DRX. La présence d' α -spodumène et de quartz sous sa forme trigonale est confirmée. Malgré la présence de sodium et de potassium dans l'analyse élémentaire de l'échantillon, aucun réseau cristallin n'a pu être identifié avec ces espèces. Toutefois, il y a quelques réflexions non-identifiées dans le diffractogramme. Ils sont présents dans la région de 2θ entre 20° et 30° .

(3) Échantillon de calibration P1

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration P1 est présenté à la Figure 4.5.

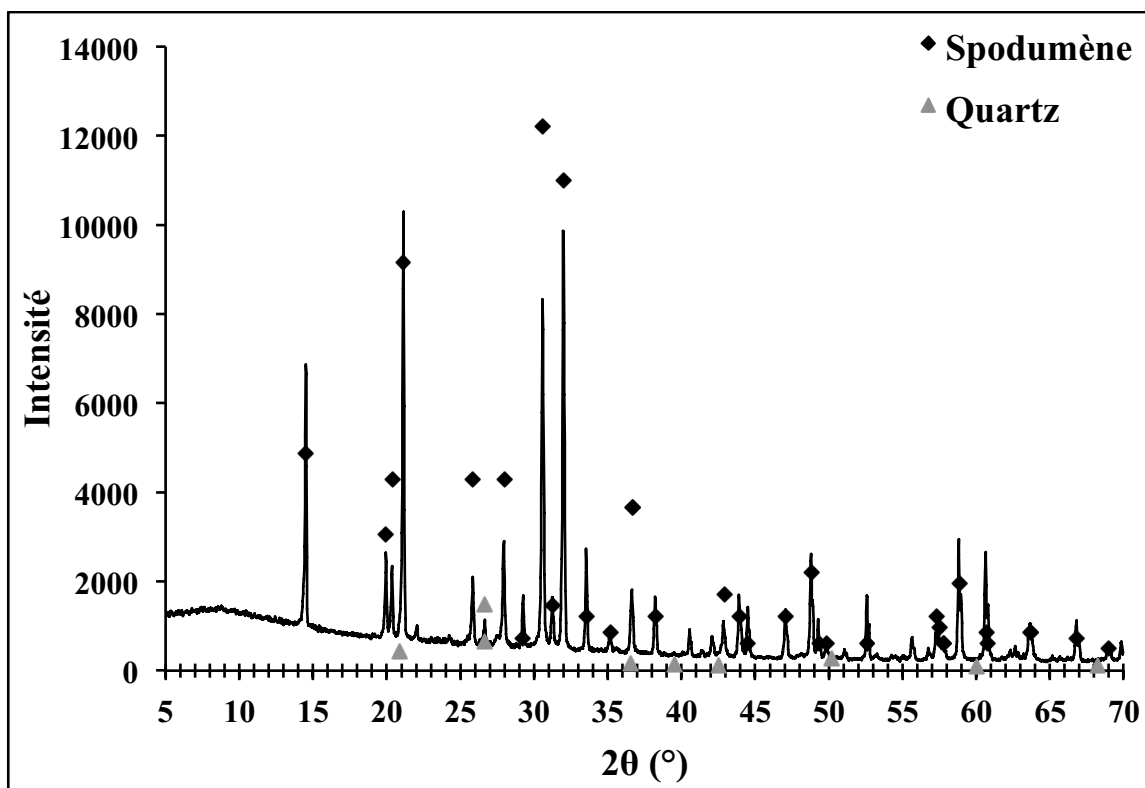


Figure 4.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P1 à pression atmosphérique

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon P1 montre que seuls le spodumène et le quartz sont présents dans cet échantillon. L'intensité du premier pic important de l' α -spodumène ($30,58^\circ$) est aussi importante que celle de l'échantillon RC. Toutefois, ces résultats n'excluent pas la possibilité de la présence de feldspar sous forme amorphe.

(4) Échantillon de calibration P2

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration P2 est présenté à la Figure 4.6.

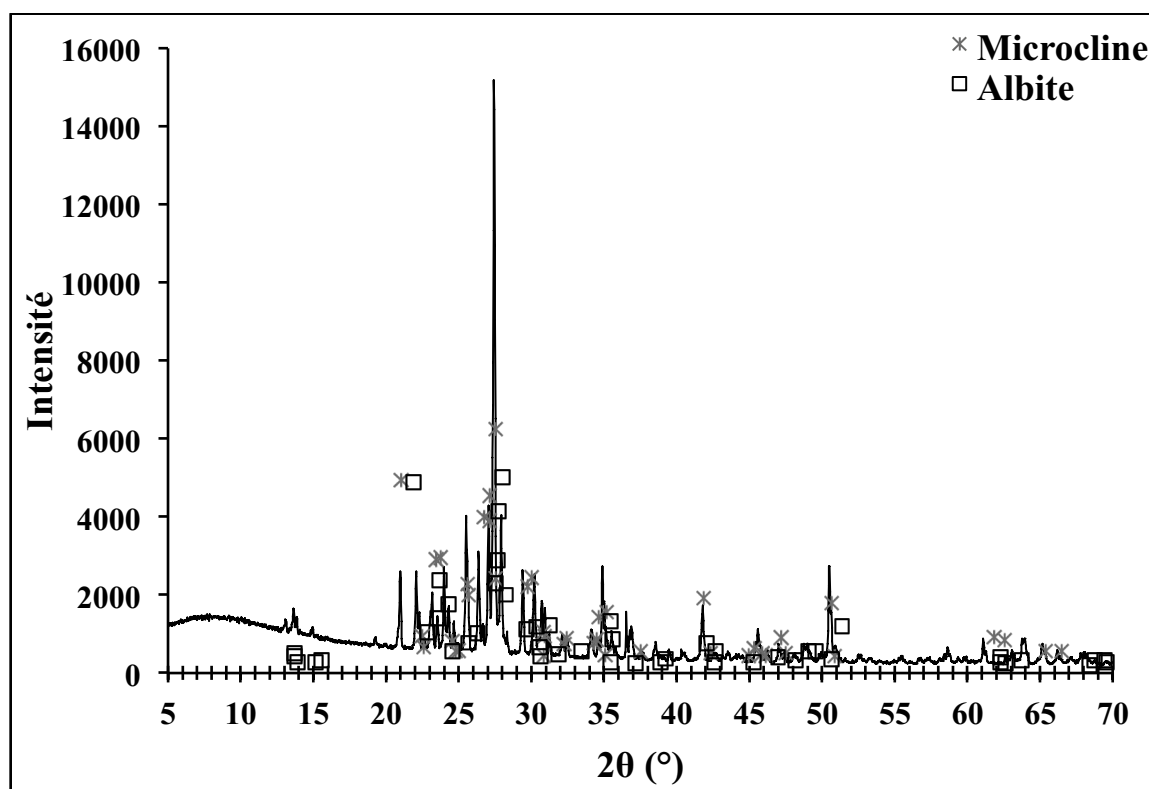


Figure 4.6 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P2 à pression atmosphérique

L'échantillon P2 est composé principalement de feldspar alcalin. L'albite et le microcline sont les seules structures identifiées dans le diffractogramme de rayons X et ils sont présents dans leurs réseaux cristallins de type tricliniques.

(5) Échantillon de calibration P3

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration P3 est présenté à la Figure 4.7.

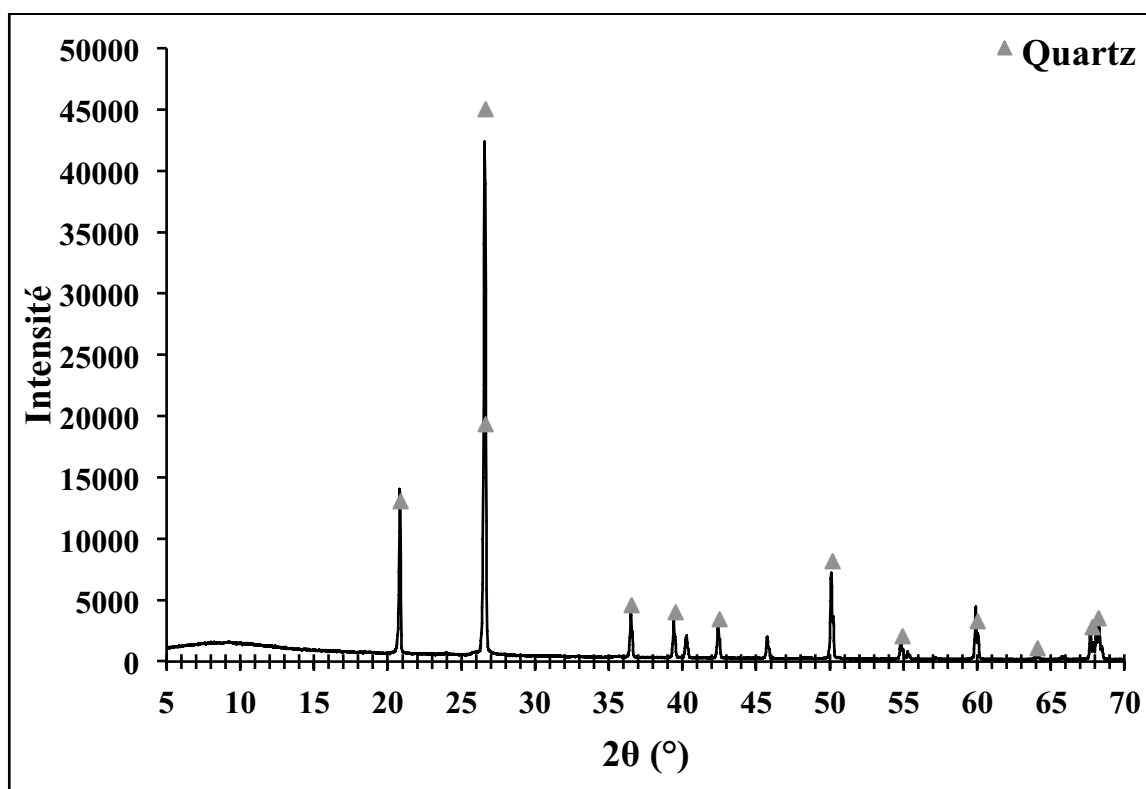


Figure 4.7 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon P3 à pression atmosphérique

Finalement, l'échantillon P3 présente le diffractogramme de rayons X du quartz. Sans aucun doute, seule la structure microcristalline de ce minéral est retrouvée dans cet échantillon.

(6) Résumé de l'étude des phases

Au final, la présence de spodumène semble être intimement liée à la présence de quartz dans le minéral. Comme il a été documenté antérieurement, la formation de la pegmatite de spodumène se fait en présence de quartz et de feldspar : les échantillons étudiés en sont la preuve. Malgré que l'albite et le microcline n'aient pas été observés par DRX dans tous les échantillons, il est possible que ces espèces se trouvent sous forme de composés intermédiaires qui ne sont pas répertoriées dans la banque données, ou que leurs signaux soient dilués ou même amorphes. Cela dit, même si le signal de ces composés n'est pas facilement observable dans certains des échantillons, cela n'empêche pas leurs

contributions durant un traitement thermique. L'analyse DSC est donc nécessaire pour avoir un aperçu du comportement thermique des échantillons. Finalement, l'analyse des échantillons de calibration provenant de la pegmatite (P1, P2 et P3) et du NIST témoigne de l'importance de la DRX pour identifier les différentes phases présentes dans les échantillons de minerai de spodumène.

4.4.3 Étude des changements de phase

Les courbes de DSC présentent les différentes températures de transformation qui surviennent dans chacun des échantillons. Dans certains cas, la température de conversion α vers β du spodumène, ainsi que la température de liquéfaction des échantillons analysés peuvent s'y trouver dans ce diagramme.

(1) Échantillon A : concentré à 1,41 % m/m Li_2O

Dans le cas de cet échantillon, présenté à la Figure 4.8, plusieurs transformations dévoilent un comportement intéressant. Comme les analyses DRX ont démontré, cet échantillon de minerai de spodumène possède dans sa matrice du quartz, de l'albite, du microcline et du spodumène.

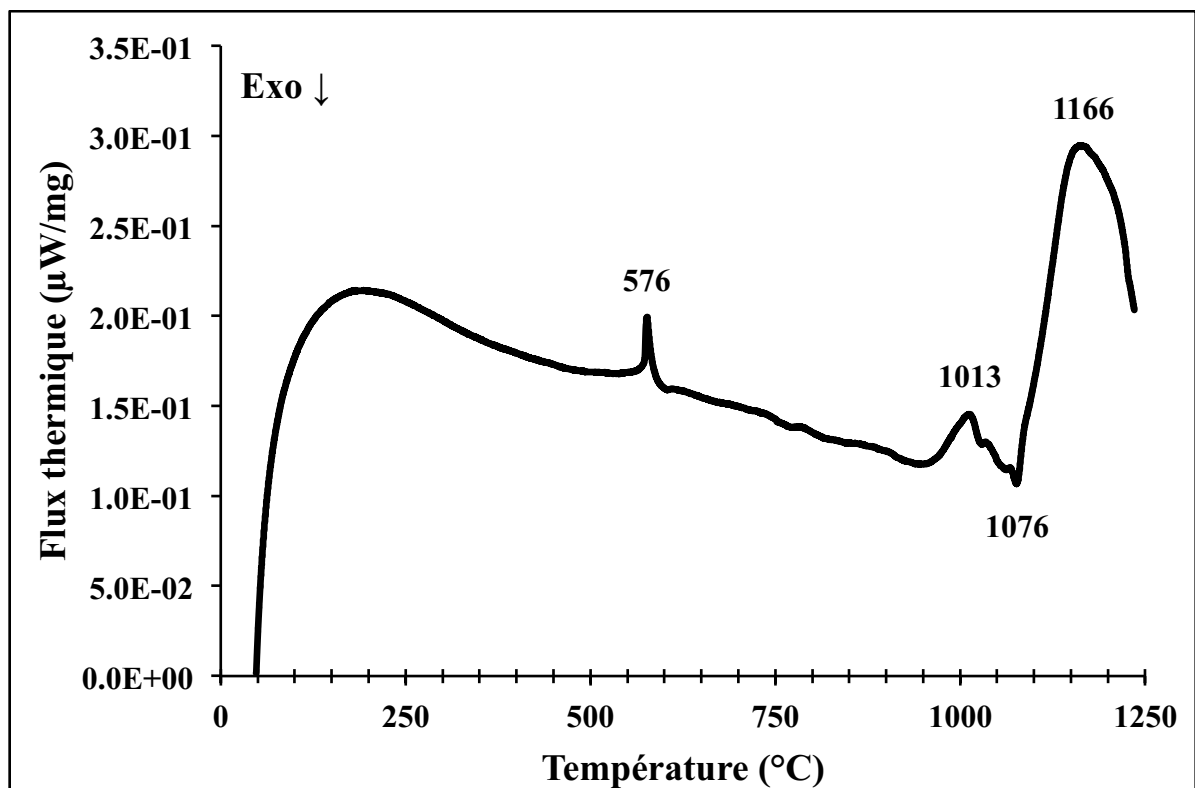


Figure 4.8 : Courbe de DSC de l'échantillon A sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 $^{\circ}\text{C}$

Tout d'abord, à 151 °C, l'augmentation dans le flux de chaleur représente l'emmagasiner d'énergie de l'échantillon au début du cycle de DSC. Ensuite, l'analyse DSC illustre la conversion du quartz à 576°C, qui correspond à la transformation du *low*-quartz (phase trigonale) en *high*-quartz (phase hexagonale). Puis, la transformation endothermique associée à la conversion α vers β du spodumène se produit à 1010 °C. Aussi, quelques fluctuations dans le flux thermique sont enregistrées dans l'échantillon analysé. Finalement, à partir de 1076 °C, une importante transformation endothermique se produit dans l'échantillon et atteint un pic maximal à 1165 °C. À la fin du cycle thermique, l'échantillon a été inspecté et de toute évidence il s'était vitrifié dans la cuvette d'alumine. Cette transformation endothermique finale dans la source de DSC représenterait alors la liquéfaction du matériel. Par conséquent, un ou plusieurs composés de la pegmatite de spodumène se liquéfie à partir de 1076 °C, ce qui est problématique en usine puisque le traitement thermique du minerai de spodumène se produit dans les alentours de 1050 °C.

(2) Échantillon de calibration RC : concentré à 6,39 % m/m Li₂O

Les données acquises lors de l'analyse DSC sur l'échantillon de calibration RC sont présentées à la Figure 4.9.

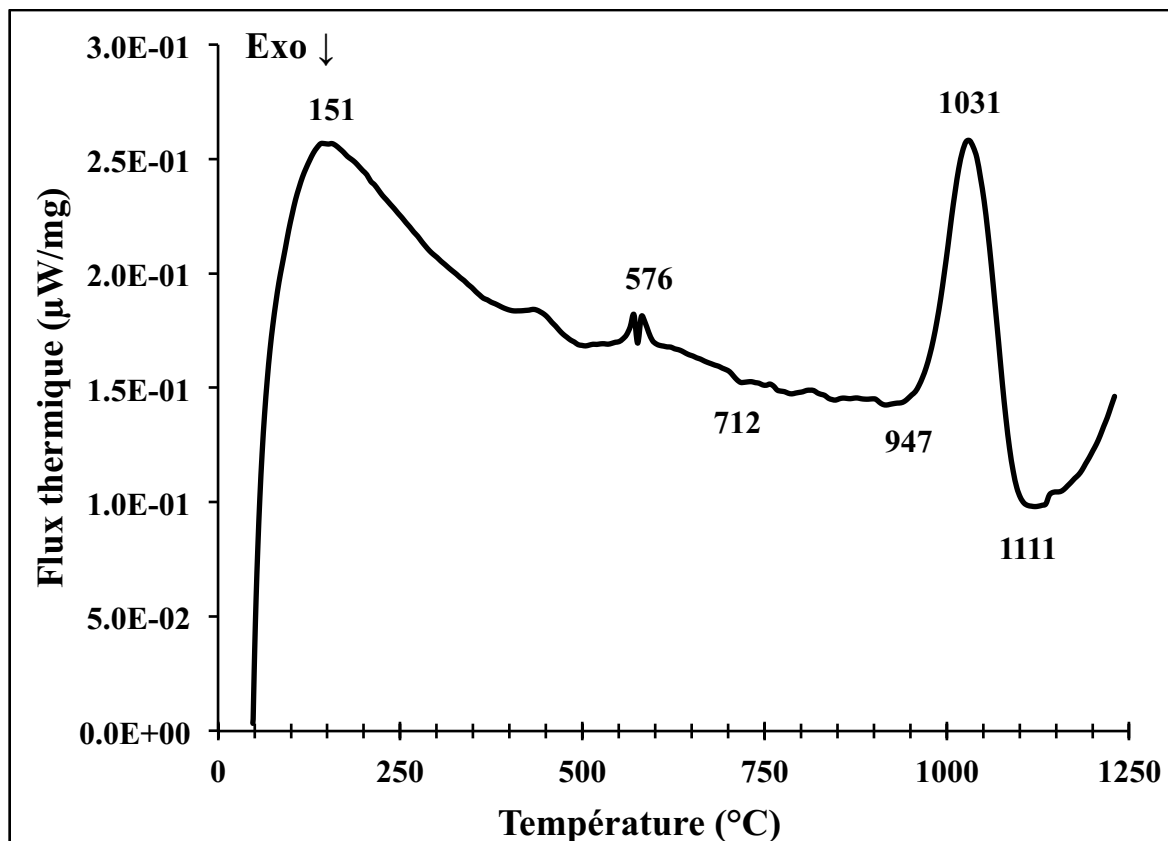


Figure 4.9 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration RC sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Tout d'abord, vers 576 °C, la transformation du *low*-quartz en *high*-quartz prend place, ce qui confirme une première partie des résultats de DRX pour cet échantillon. La discontinuité dans cette transformation n'est qu'une erreur dans l'acquisition des données. Puis, entre 700 °C et 900 °C, quelques fluctuations sont illustrées dans le flux thermique de l'échantillon. Elles sembleraient être en lien avec la réorganisation réversible des réseaux cristallins de l' α -spodumène vers la phase intermédiaire du γ -spodumène. Et, à 1031 °C, la conversion α vers β du spodumène se produit dans cet échantillon, et elle est suivie par une augmentation du flux thermique de l'échantillon.

Il est important de souligner que l'échantillon du NIST ne représente qu'une référence pour un échantillon pur de spodumène. Cette référence certifiée possède du quartz, dont sa présence est confirmée lors de l'analyse DSC par sa transformation les alentours de 576 °C. Cependant, cet échantillon n'est pas représentatif du minerai qui provient du site du fournisseur industriel. Donc, les différences dans les températures de conversion du spodumène pourraient être attribuables à la variabilité de sa composition.

(3) Échantillon de calibration P1

La Figure 4.10 illustre la courbe de DSC obtenu pour l'échantillon P1, dont l'analyse DRX a confirmé les phases de spodumène et de quartz dans sa matrice.

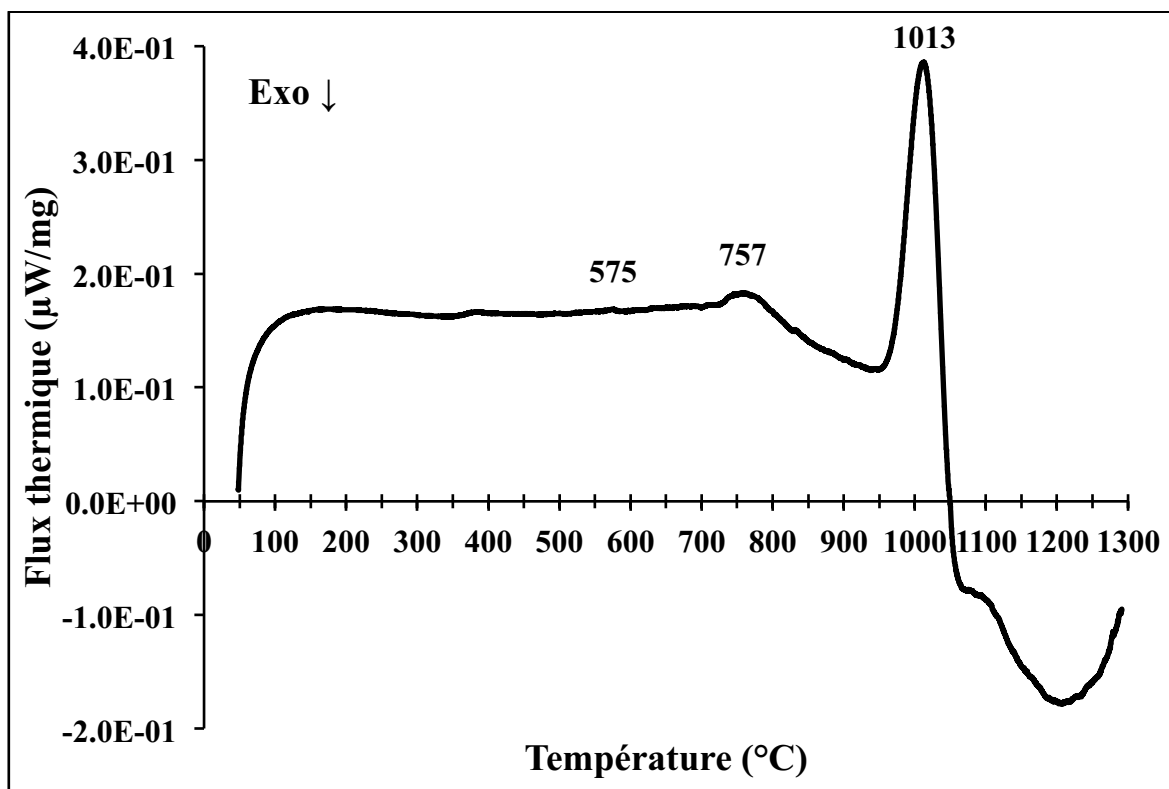


Figure 4.10 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P1 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

Pour commencer, un changement subtil est perçu à 575 °C et correspond à la transformation du *low-quartz* en *high-quartz*. Ensuite, des fluctuations mineurs se produisent entre 700 °C et 800 °C et semblent montrer la transformation entre l' α -spodumène vers le γ -spodumène, une transformation réversible, qui est une phase intermédiaire dans la conversion α vers β du spodumène. Puis, il y a une diminution dans le flux thermique traversant l'échantillon à partir de 780 °C, ce qui correspondrait à une libération d'énergie causée par la variation de la chaleur spécifique de l'échantillon. À 1010 °C, la courbe illustre clairement la conversion α vers β du spodumène. À la suite de cette transformation endothermique, il semblerait y avoir une libération importante d'énergie dans le système. Ceci peut s'expliquer par la différence de la valeur de la chaleur spécifique du β -spodumène, qui est inférieure à la valeur originale de l' α -spodumène. Aussi, à 1050 °C, des fluctuations mineurs dans le flux thermique de l'échantillon sont

présentes et ceci pourrait être attribué à la réorganisation atomique du réseau cristallin du spodumène, en raison des emboîtements de quartz. Finalement, le flux thermique de l'échantillon augmente à partir de 1100 °C et s'explique par la hausse en température dans le système.

(4) Échantillon de calibration P2

La courbe DSC, présentée à la Figure 4.11, présente le comportement thermique de l'échantillon P2 qui, selon les analyses DRX, est composé d'albite et de microcline.

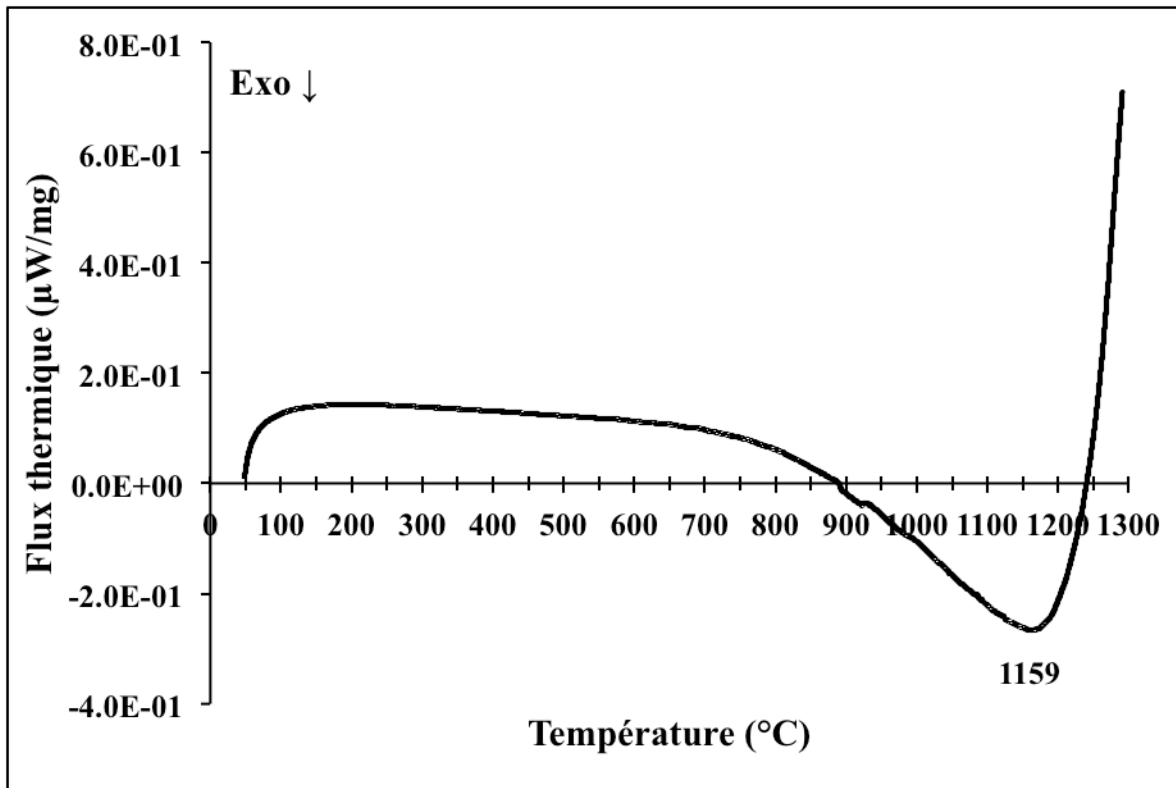


Figure 4.11 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P2 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

La variation du flux thermique de l'échantillon en fonction de la température ne montre aucun mouvement particulier, à l'exception d'une libération d'énergie progressive dans le système provenant de l'échantillon à partir de 780 °C. Ceci pourrait correspondre à la décomposition progressive du microcline en leucite (KAlSi_2O_6) et tridymite (SiO_2), observée par Reinstein *et al* à partir de 800 °C :



Le comportement thermique de cet échantillon de feldspar est particulier, mais pourrait aussi résulter de sa complexité minéralogique. Par ailleurs, à partir de 1159 °C, il y

a une importante transformation endothermique. Suite à l'inspection de l'échantillon à la fin du cycle thermique, le matériel analysé a vitrifié. Par conséquent, il semblerait que cet échantillon de calibration de feldspar, composé d'albite et de microcline, débute sa liquéfaction à cette température, en raison de l'eutectique entre SiO_2 et KAlSi_2O_6 .

(5) Échantillon de calibration P3

Finalement, la courbe de l'analyse de DSC de l'échantillon P3 (quartz) est présentée à la Figure 4.12.

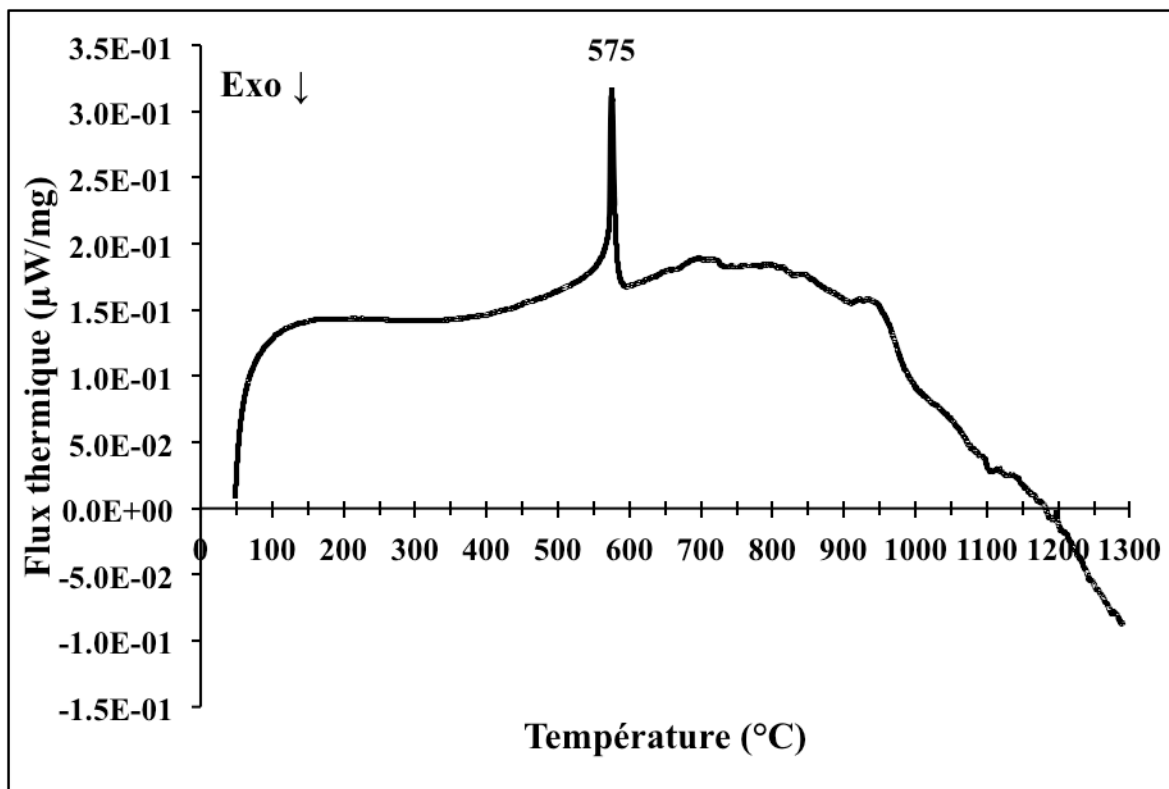


Figure 4.12 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration P3 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

La courbe de DSC ne démontre aucune fluctuation dans le flux thermique jusqu'à 575 °C, où la transformation endothermique du *low* vers *high* quartz se produit. Par la suite, des fluctuations dans le flux thermique sont enregistrées, dans les environs de 867 °C, pour la transformation du *high*-quartz en *high*-tridymite. Cependant, pour que cette transformation se produise, une certaine concentration d'ion alcalin est nécessaire dans la matrice de l'échantillon. Sans quoi, le *high*-quartz se transformerait directement en cristobalite (cubique) à 1050 °C. Néanmoins, ces deux transformations engendrent des

changements dans le réseau cristallin en provoquant la rupture de certaines liaisons atomiques, et ceci peut augmenter la chaleur spécifique de l'échantillon analysé. Par conséquent, le réseau cristallin de cet échantillon peut résister à une accumulation de chaleur plus importante. Ceci semblerait être le cas à partir de 900 °C. Aucun phénomène de liquéfaction n'a été observé à la fin du cycle thermique du matériel analysé.

(6) Résumé de l'étude des changements de phase

Au final, les résultats des températures (début, pic maximal et fin) de la conversion mesurée par DSC sont présentés dans le Tableau 4.2. L'énergie absorbée lors de cette transformation est proportionnelle à la concentration d' α -spodumène présente dans l'échantillon étudié. La plage de température pour la conversion α vers β du spodumène est plus importante pour l'échantillon RC, soit 163 °C, comparativement à l'échantillon A (112 °C) et l'échantillon de calibration P1 (113 °C). Ceci semblerait être dû à la grosseur des particules, car l'échantillon de calibration RC était très fin (environ 50 μm), tandis que les autres se trouvaient dans les environs de 200 μm .

Tableau 4.2 : Température de conversion de spodumène pour l'échantillon A et les échantillons de calibration RC et P1

Échantillons	T _{D,C} (°C)	T _{M,C} (°C)	T _{F,C} (°C)
A	964	1013	1076 (112)
RC	948	1031	1111 (163)
P1	948	1013	1061(113)

Selon les résultats obtenus, le phénomène de liquéfaction se produisant à températures élevées est causé par la présence de feldspar dans le matériel. La liquéfaction de l'échantillon P2, essentiellement composé d'albite et de microcline, débute à 1159 °C, tandis que les échantillons P1 (spodumène et quartz) et P3 (quartz) ne se liquéfient pas durant le cycle thermique. Cependant, la liquéfaction de l'échantillon A débute à 1076 °C, une température bien inférieure à celle obtenue pour l'échantillon P2. D'après les résultats de DRX, les phases de quartz, albite, microcline et spodumène ont été identifiées dans l'échantillon A. Par conséquent, il semblerait qu'une réaction se produit entre certaines phases qui diminueraient la température de liquéfaction du matériel.

4.5 Résultats de l'étude thermodynamique

Suite aux résultats des analyses de DRX et de DSC, les composés présents dans la pegmatite de spodumène semblent se liquéfier lors qu'ils sont soumis à des hautes températures. Cependant, l'échantillon A présente un début de liquéfaction à 1076 °C, tandis que seul l'échantillon P2, composé d'albite et de microcline, commence sa liquéfaction à 1159 °C. Les échantillons P1 et P3 ne se liquéfient pas. Une réaction se produit dans le matériel qui diminue donc sa température de liquéfaction. Il est possible qu'une réaction eutectique se produit, donc, dans l'échantillon A.

Il est évident que les minerais de spodumène comportent d'autres composés qui peuvent contenir du fer (paramagnétiques ou magnétiques), par exemple, mais leurs compositions minéralogiques sont très vastes et ne sont pas disponibles dans la base de données du logiciel de *FactSage*. En outre, il est supposé que ces impuretés pourraient potentiellement être séparées par des séparateurs magnétiques à basse intensité avant le traitement thermique. L'impact de la présence des impuretés est clairement observé dans les résultats de DSC lors de la comparaison des échantillons avec/sans composés contenant du fer en termes de changement de la quantité des phases vitrifiées et de la température des réactions de vitrification. À titre d'exemple, la Figure 4.13 illustre le courbe de DSC de l'échantillon C, ainsi que celles de ses phases magnétiques et non-magnétiques, séparé à l'aide d'un aimant à basse intensité.

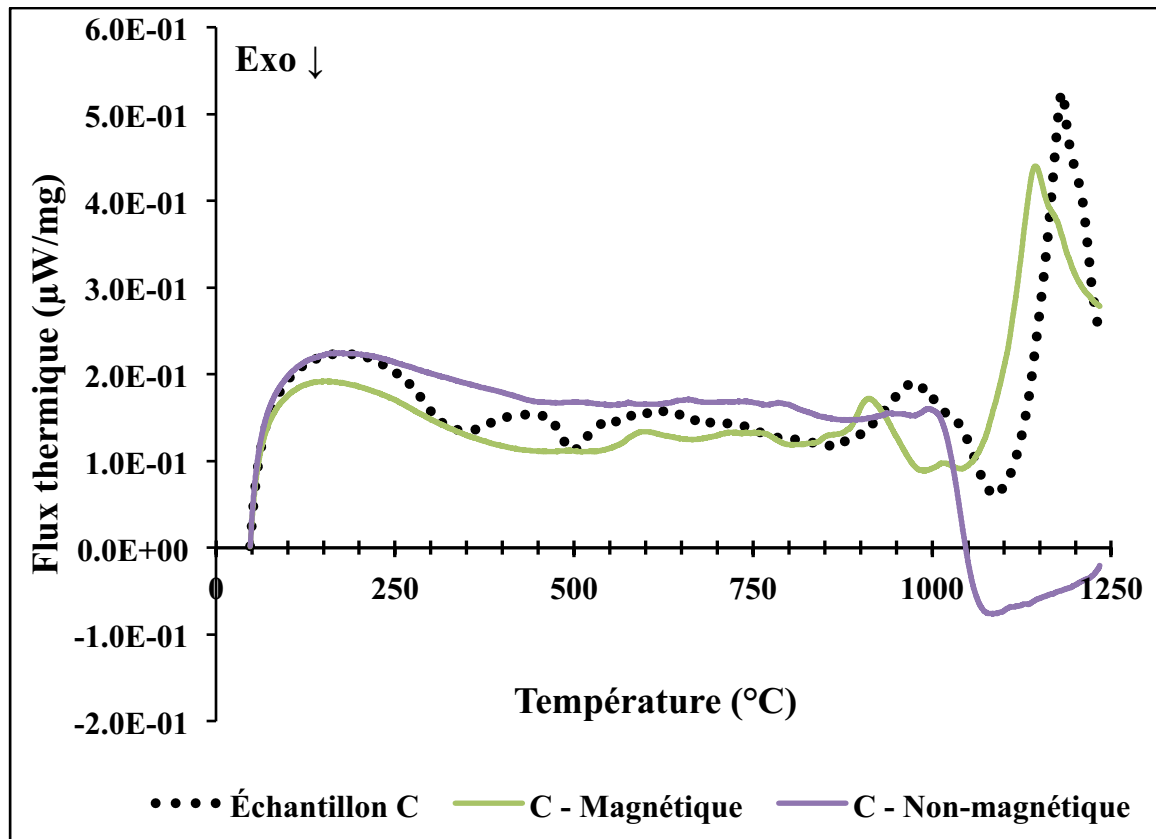


Figure 4.13 : Courbe de DSC de l'échantillon C sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C, selon différentes méthodes de préparation. Les trois courbes présentées sont celles de l'échantillon C (en pointillé noir), de la phase magnétique de l'échantillon C (vert) et de la phase non-magnétique de l'échantillon C (violet)

Selon ces données, la liquéfaction du matériel se produirait en raison de la phase magnétique du minerai. Mais, cette étude montre que la vitrification peut se produire même sans les composés contenant du fer, tel est le cas pour l'échantillon A et l'échantillon P1. Donc, cette étude thermodynamique touche principalement sur la formation de la phase vitreuse qui se produit à partir des phases présentes dans la pegmatite de spodumène.

Les diagrammes de phases binaires et pseudo-binaires, ainsi que les calculs d'équilibre des phases liquides ont été développés afin de cibler les phases responsables de la liquéfaction dans les divers échantillons. Les diagrammes de phases présentent toutes les phases stables qui seraient possible dans le minerai, en fonction de la concentration des espèces occupant le milieu. De plus, un diagramme d'équilibre des phases liquides rapporte la quantité massique de liquide formé à une température spécifique, pour une concentration des espèces donnée. Les calculs reposent sur la minimisation de l'énergie de Gibbs, donc

l'atteinte d'un équilibre thermodynamique. Selon les diagrammes de phase obtenus, des conclusions ont été tirées sur les courbes de DSC obtenues.

L'objectif des calculs par *FactSage* est d'expliquer les transitions observées qui pourraient être problématique lors de la calcination d'un minéral de spodumène, dans un four rotatif à l'échelle industrielle. Donc, deux systèmes sont principalement ciblés dans l'étude thermodynamique.

4.5.1 Système quartz-albite-spodumène

La Figure 4.14 présente le diagramme pseudo-binaire du quartz, albite et spodumène, en supposant une concentration massique constante de 40 % (m/m) pour le spodumène. Par conséquent, la concentration massique de quartz varie au détriment de celle de l'albite, c'est-à-dire, entre 0 % m/m et 60 % m/m.

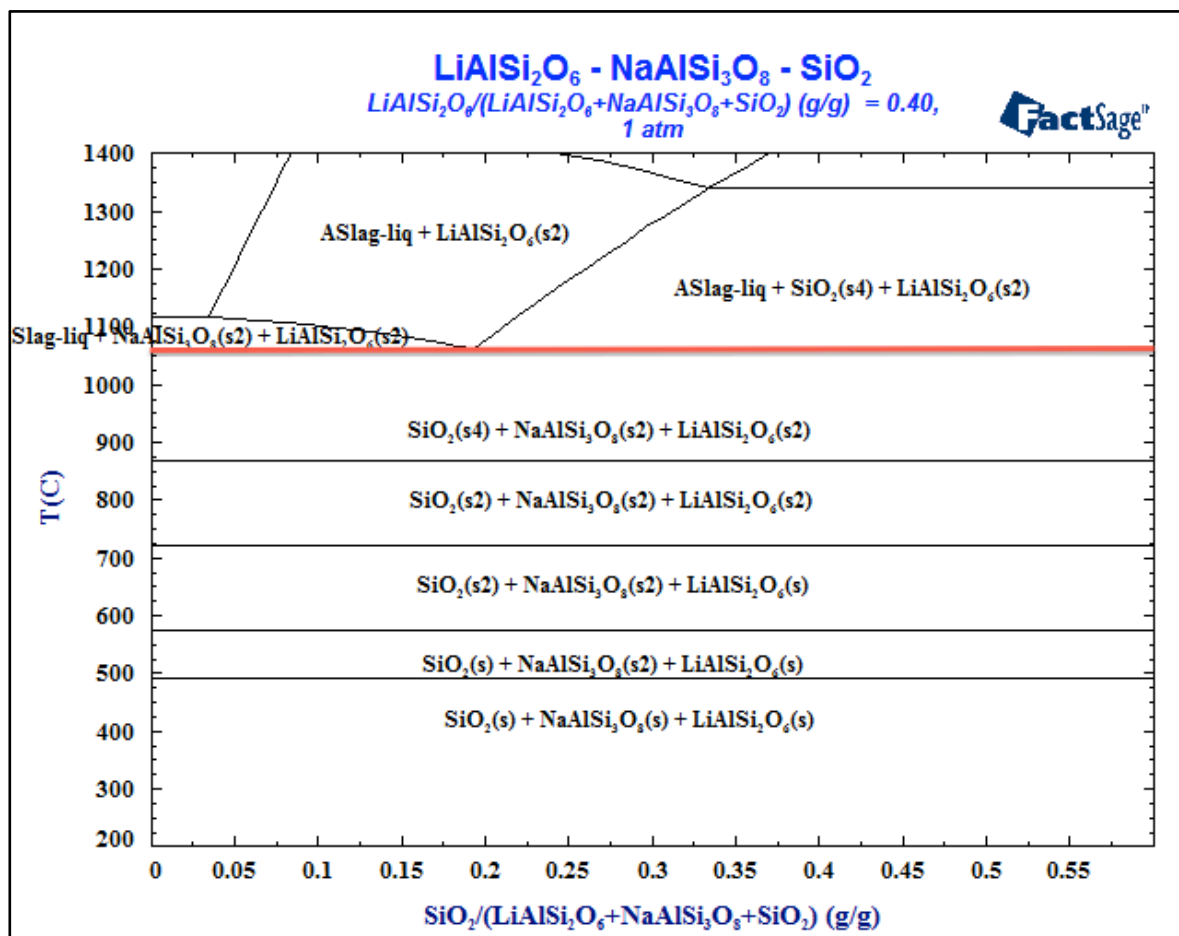
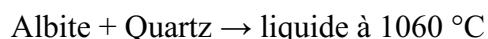


Figure 4.14 : Diagramme de phase pseudo-binaire du quartz et albite, avec une concentration de spodumène de 40 % (m/m) à pression atmosphérique

Sur la Figure 4.14, le segment rouge représente la température de la réaction eutectique qui se produit, selon la réaction suivante :



Ce résultat semble correspondre à la courbe de DSC obtenue pour l'échantillon A (Figure 4.8). Malgré la variation des quantités de quartz et d'albite, la température de la réaction eutectique ne change pas et se maintient à 1060 °C. De plus, selon le diagramme de phase calculé, le restant d'albite n'ayant pas réagi dans la réaction eutectique se liquéfierait ultérieurement, à température élevée. Selon les données disponibles dans la littérature, la température de fusion théorique de l'albite se situe à 1118 °C, mais expérimentalement se trouve entre 1143 °C et 1168 °C [Johnson et McCauley, 2005].

La composition de la phase liquide ne comporte aucune trace de lithium. Selon les calculs thermodynamiques, il peut en être déduit que le spodumène ne participe pas à la réaction eutectique. Le Tableau 4.3 présente la composition de la phase liquide à 1060 °C, pour deux ayant une concentration massique de spodumène constante à 40 % (m/m). Les composés présents dans la phase liquide sont l'oxyde de sodium (Na₂O), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde de silicium (SiO₂) et l'aluminate de sodium (NaAlO₂). Selon ces résultats, la composition de la phase liquide est constante en fonction de la concentration des réactifs.

Tableau 4.3 : Composition de la phase liquide à 1060 °C pour 40 % m/m de spodumène

Composition	[Na ₂ O] (% m/m)	[Al ₂ O ₃] (% m/m)	[SiO ₂] (% m/m)	[NaAlO ₂] (% m/m)
50 SiO ₂ + 10 NaAlSi ₃ O ₈	0,09	0,9	79	21
10 SiO ₂ + 50 NaAlSi ₃ O ₈	0,09	0,9	79	21

Malgré que la température de la réaction eutectique soit constante, ainsi que la composition de la phase liquide, la quantité de la phase liquide produite varie en fonction de l'abondance des composés chimiques.

Les tableaux Tableau 4.4 à Tableau 4.7 présente l'effet de la composition chimique aux conditions initiales sur la composition finale de la phase liquide au point eutectique à 1060 °C. Aux conditions initiales, la concentration des réactifs (spodumène, albite et quartz) varie une à la fois. Les trois premières colonnes des tableaux présentent la concentration des réactifs, et les deux dernières illustrent, respectivement, la concentration

massique de la phase liquide au point eutectique (L_{eut}) et la fraction massique de quartz dans la phase liquide. Le Tableau 4.4 présente les résultats de différents calculs pour la quantité de liquide finale lorsque la concentration de spodumène est constante à 40 % m/m. Le Tableau 4.5 présente les résultats de la phase liquide lorsque l'albite est maintenu à une concentration constante de 40 % m/m. Le Tableau 4.6 présente les résultats de la phase liquide pour une concentration de quartz de 40 % m/m. Finalement, le Tableau 4.7 montre la variation de la quantité de liquide formée lorsque le spodumène est absent comme réactif.

Selon les résultats obtenus, il est clair que la quantité de liquide produite est corrélée à la quantité d'albite dans l'échantillon, puisqu'elle augmente significativement la fraction liquide au point eutectique. Cependant, la composition chimique au point eutectique comporte dans tous les cas 79 % m/m de SiO_2 , même lorsque la quantité initiale de quartz varie. De plus, tout dépendamment de la composition chimique des réactifs, différents types de solides peuvent se former afin de balancer la composition finale du liquide. Ceci permet alors d'obtenir une composition du liquide inchangée, tel est le cas pour certains des composés présentés dans le Tableau 4.3.

Le Tableau 4.4 présente les résultats lorsque la concentration de spodumène est maintenue à 40 % m/m, et l'albite et le quartz varient au détriment de l'autre. Selon les résultats des calculs, la quantité de liquide produite atteint un point maximal pour un mélange de spodumène-albite-quartz ayant un ratio (2:2:1). De plus, comme il a été souligné précédemment, la quantité de liquide augmente avec la concentration initiale d'albite. Mais, la phase liquide atteint un minimum (15 % m/m) lorsque la concentration initiale d'albite est de 10 % m/m. Ce dernier résultat est tout de même surprenant étant donné la forte corrélation qu'il existe entre la quantité de liquide et la quantité initiale d'albite. Finalement, peu importe la quantité de quartz initialement, la phase liquide du point eutectique possède toujours 79 % m/m de SiO_2 .

Tableau 4.4 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante de spodumène

Spodumène (% m/m)	Albite (% m/m)	Quartz (% m/m)	[L_{eut}] (% m/m)	[SiO₂] (% m/m)
40	10	50	15	79
40	20	40	29	79
40	30	30	44	79
40	40	20	59	79
40	50	10	31	79

Le Tableau 4.5 présente les résultats des calculs pour une concentration constante d'albite de 40 % m/m. Selon les données présentées, la quantité de liquide formée au point eutectique reste constante avec la concentration d'albite, peu importe la concentration de quartz rajoutée initialement. Ceci confirme, à nouveau, que la quantité de liquide produite dépend majoritairement de l'albite.

Tableau 4.5 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante d'albite

Spodumène (% m/m)	Albite (% m/m)	Quartz (% m/m)	[L_{eut}] (% m/m)	[SiO₂] (% m/m)
10	40	50	59	79
20	40	40	59	79
30	40	30	59	79
40	40	20	59	79
50	40	10	59	79

Le Tableau 4.6 présente les résultats des calculs lorsque la concentration de quartz est maintenue constante à 40 % m/m. Ces résultats indiquent que la quantité de liquide atteint 74 % m/m, soit une nouvelle quantité maximale de liquide. Dans le cas des phases solides qui sont en équilibre avec la phase liquide, pour 10 % m/m de quartz, les phases solides finales sont le spodumène et l'albite, tandis qu'avec 50 % m/m de quartz, les phases solides finales sont le spodumène et le quartz. Donc, il semblerait que la quantité de liquide soit à la fois corrélée à la concentration d'albite et de quartz.

Tableau 4.6 : Variation de la phase liquide au point eutectique pour une concentration constante de quartz

Spodumène (% m/m)	Albite (% m/m)	Quartz (% m/m)	[L_{eut}] (% m/m)	[SiO₂] (% m/m)
50	10	40	15	79
40	20	40	29	79
30	30	40	44	79
20	40	40	59	79
10	50	40	74	79

Et puis, le Tableau 4.7 indique clairement que la réaction eutectique entre le quartz et l'albite se produit toujours à 1060 °C, même en absence de spodumène. Dans ce cas-ci, la fraction totale de liquide peut représenter jusqu'à 93 % m/m de l'échantillon, lorsque la concentration d'albite est de 70 % m/m et la concentration de quartz est de 30 % m/m.

Tableau 4.7 : Variation de la phase liquide au point eutectique en absence de spodumène

Spodumène (% m/m)	Albite (% m/m)	Quartz (% m/m)	[L_{eut}] (% m/m)	[SiO₂] (% m/m)
0	90	10	31	79
0	80	20	62	79
0	70	30	93	79
0	60	40	88	79
0	50	50	73	79

4.5.2 Système quartz-microcline

La Figure 4.15 présente le diagramme pseudo-binaire du quartz, microcline et spodumène, en supposant une concentration massique constante de 40 % (m/m) pour le spodumène. Alors, la concentration massique de quartz varie au détriment de celle du microcline, c'est-à-dire, entre 0 % m/m et 60 % m/m.

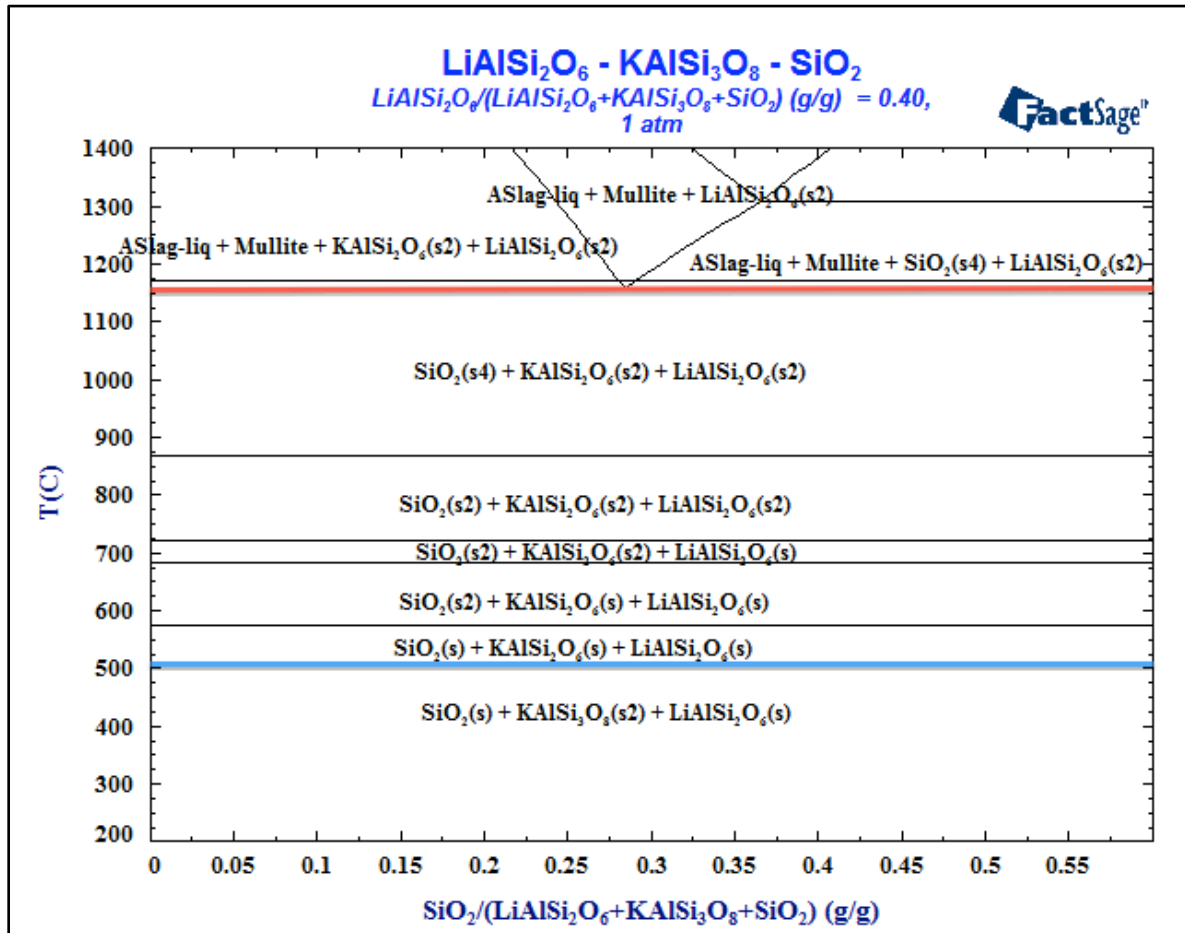
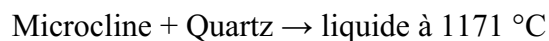


Figure 4.15 : Diagramme de phase pseudo-binaire du quartz et microcline, avec une concentration de spodumène de 40 % (m/m) à pression atmosphérique

Sur la Figure 4.15, le segment rouge représente la température de la réaction eutectique qui se produit, selon la réaction suivante :



Malgré que la décomposition du microcline en quartz et leucite est calculée à 509 °C (segment bleu sur la Figure 4.15), c'est seulement à 1171 °C que le point eutectique se produit entre le quartz et la leucite. Ce calcul correspond à la température où la liquéfaction débute dans l'échantillon P2, soit à 1159 °C. Malgré la variation des quantités de quartz et d'albite, la température de la réaction eutectique ne change pas et se maintient à 1171 °C. De plus, selon le diagramme de phase calculé, le restant de la leucite/du quartz n'ayant pas réagi dans la réaction eutectique se liquéfierait ultérieurement, à température élevée. Les données sur le microcline sont limitées, mais la fusion complète d'un mélange quartz-microcline se situe vers 1500 °C [Reinstein *et al*, 1999].

4.5.3 Système quartz-albite-microcline

La Figure 4.16 présente le diagramme pseudo-binaire du quartz, microcline et albite, en supposant une concentration massique constante de 50 % (m/m) pour le quartz. Alors, la concentration massique de microcline varie au détriment de celle de l'albite, c'est-à-dire, entre 0 % m/m et 50 % m/m. Le spodumène a été omis du calcul thermodynamique de ce système pour reproduire un système simplifié de la pegmatite, afin de valider les courbes de DSC présentées à la section 4.4.3.

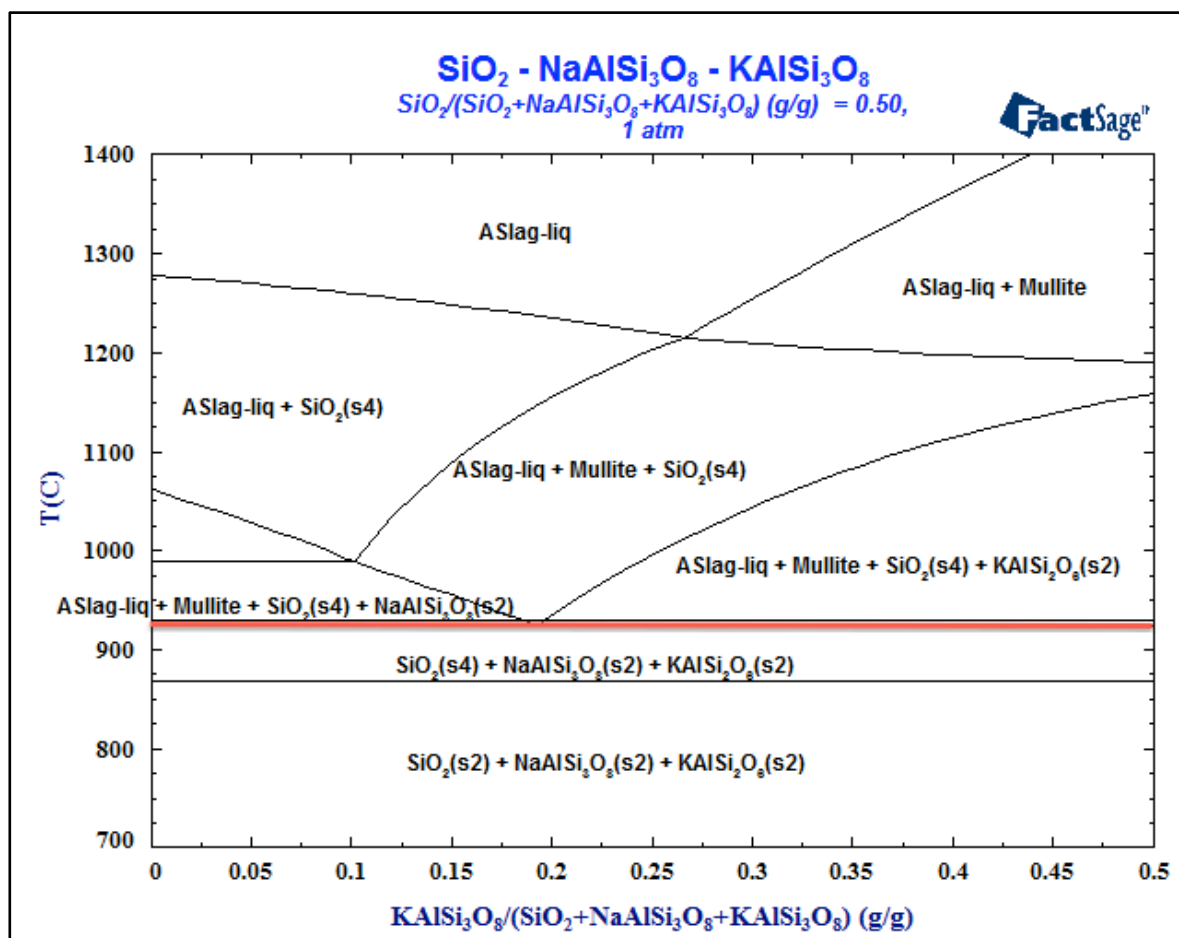
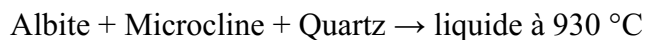


Figure 4.16 : Diagramme de phase pseudo-binaire du microcline et de l'albite, avec une concentration de quartz de 50 % (m/m) à pression atmosphérique

Selon les calculs thermodynamiques, le segment orange représente la température de la réaction eutectique qui se produit à 930 °C, selon la réaction suivante :



Peu importe le concentré, la réaction eutectique se produit toujours à 930 °C. Avant d'atteindre le point eutectique, il semblerait que le microcline se décompose en leucite et

quartz. Les calculs indiquent que cette décomposition se produit toujours à 509 °C. Donc, ce serait plutôt la leucite qui atteint un point eutectique avec l'albite et la tridymite.

Or, la courbe de DSC obtenues pour l'échantillon A ne présente pas cette réaction eutectique. Mais, elle est présente pour les échantillons B et C (voir chapitre 5). Dans le cas de l'échantillon A, il est bien possible que la concentration de microcline soit si faible que ces trois composantes ne sont pas en contacts directs pour atteindre le point eutectique. Puis, une dernière transition est calculée dans ce diagramme de phase. Cette transition serait endothermique, étant donné qu'il s'agit de la liquéfaction complète du mélange initial. La transition finale serait causée par le restant de la leucite ou de l'albite et du quartz, n'ayant pas entièrement réagit dans l'eutectique à 930 °C.

Dans le cas suivant d'un système contenant 50 % m/m de spodumène et 50 % m/m d'un mélange de quartz, albite et microcline est présenté à la Figure 4.17. Cette figure permet d'illustrer la variation de la quantité de liquide en fonction de la température et de la composition initiale du mélange quartz-albite-microcline à différentes concentrations initiales.

À l'aide de cette figure, il est facile de voir l'influence de chacune des phases sur la formation de la phase liquide. Pour commencer, la température de conversion est indiquée à 1050 °C, afin d'identifier la température visée dans le four rotatif du partenaire industriel pour la conversion α vers β du spodumène. Ensuite, pour le calcul de chacune des courbes, trois nombres sont utilisés. Ces nombres représentent, respectivement, la concentration massique de quartz, albite et microcline.

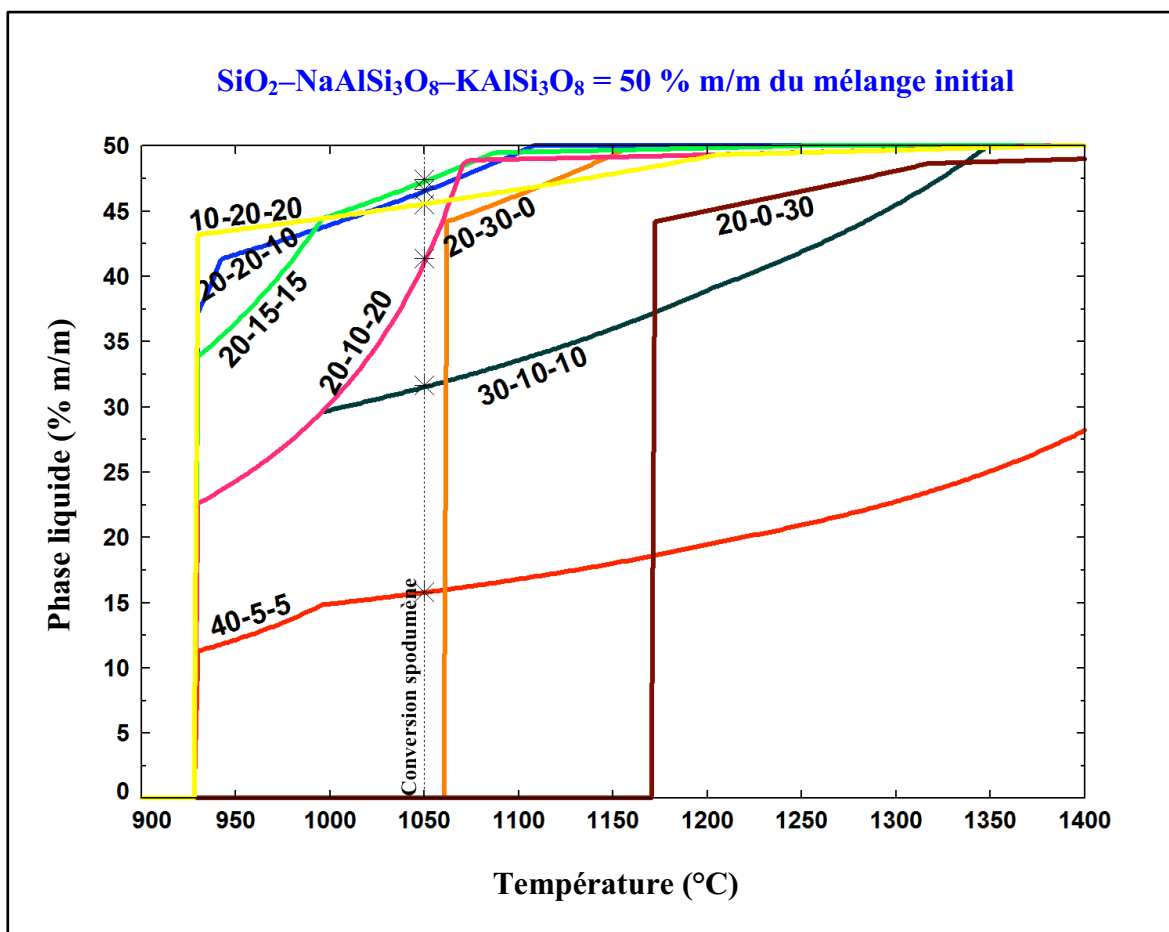


Figure 4.17 : Variation du pourcentage massique de la phase liquide en fonction de la température et de la composition initiale du mélange quartz-albite-microcline à pression atmosphérique

Pour la courbe orange (20-30-0), le mélange initial comporte 20 % m/m de quartz, 30 % m/m d'albite et 0 % m/m de microcline. La quantité de la phase liquide varie instantanément de 0 % m/m à 43 % m/m à 1060 °C, soit l'eutectique entre le quartz et l'albite. Cette augmentation brusque démontre que l'eutectique est un phénomène isotherme. Dans un autre cas, pour la courbe bourgogne (20-0-30), le mélange initial comporte 20 % m/m de quartz, 0 % m/m d'albite et 30 % m/m de microcline. Dans ce cas-ci, la quantité de liquide formée ne varie pas, mais ce phénomène se produit à 1171 °C. Il semblerait donc qu'un eutectique se produit à cette température, lorsque le quartz et le microcline sont mélangés ensemble initialement. Dans le reste des cas, l'eutectique à 930 °C se produit, et la quantité de liquide à ce point est corrélée avec l'albite, tandis que la

quantité finale de la phase liquide dépend principalement de la quantité initiale de microcline.

4.5.4 Résumé de l'étude thermodynamique

Ce qui est important à retenir avec les résultats des calculs thermodynamiques est que les composés de la pegmatite réagissent entre eux et produisent différentes possibilités :

- ♦ À 930 °C, il y a un eutectique lorsque le quartz, l'albite et le microcline sont mélangés initialement ensemble
- ♦ À 1060 °C, il y a un eutectique lorsque le quartz et l'albite sont mélangées initialement ensemble
- ♦ À 1171 °C, il y a un eutectique lorsque le quartz et le microcline sont mélangées initialement ensemble

De plus, lorsque la quantité massique de microcline est inférieure à celle de l'albite, c'est bien le microcline qui subira d'avantage la liquéfaction. Dans ce cas-ci, une température plus élevée est requise pour complètement liquéfier le mélange initial. Bien entendu, les résultats ne prennent pas en compte l'influence des impuretés (granodiorite et basalte) sur les calculs. Mais, vu l'ampleur de l'énergie absorbée par l'échantillon et la différence de la quantité d'impureté dans l'échantillon, il semblerait que ce dernier participe à la dernière transition endothermique observée.

Il est important de souligner qu'il est difficile de consolider les résultats des calculs théoriques avec les résultats expérimentaux. Mais, selon les résultats de l'étude thermodynamique, il semblerait que la courbe DSC de l'échantillon A s'explique par la réaction eutectique à 1060 °C, tandis que l'échantillon de calibration P2 soit le résultat de l'eutectique à 1171 °C.

4.6 Discussion

L'échantillon de calibration P2 (feldspar, composé d'albite et de microcline) se liquéfie à partir de 1159 °C, tandis que l'échantillon A (quartz, albite, microcline et spodumène) débute sa liquéfaction à 1076 °C. Selon *FactSage*, la réaction eutectique avec l'albite (1060 °C) serait la cause de la liquéfaction pour l'échantillon A, tandis que celle de l'échantillon P2 serait le résultat de l'eutectique avec la leucite (1171 °C).

Selon l'analyse DRX, la quantité de microcline et d'albite serait très proche. Or, seul l'eutectique à 1171 °C est observé. Donc, un mélange entre les échantillons P2 (feldspar) et P3 (quartz), avec un ratio (1:1), a été préparé et analysé par DSC, afin de fournir assez de quartz au système pour les deux eutectiques. La Figure 4.18 présente les résultats de l'analyse.

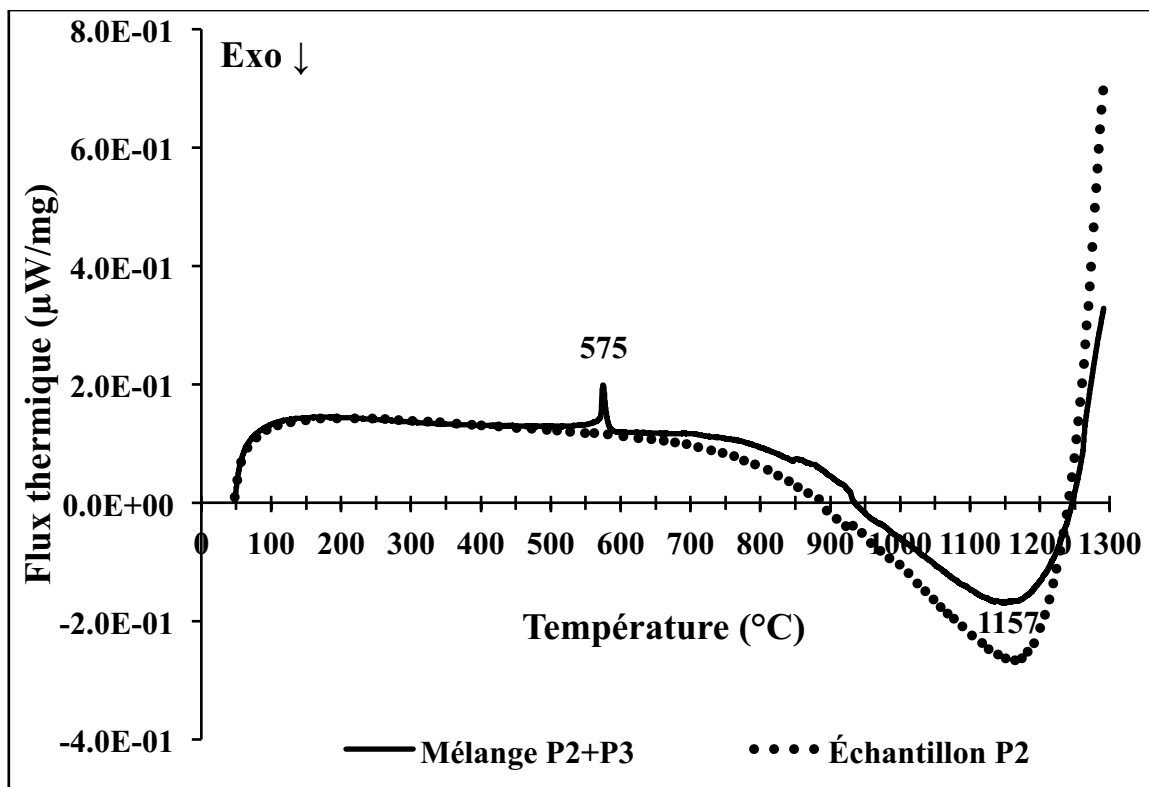


Figure 4.18 : Courbe de DSC du mélange de calibration P2 et P3 (noir) et de l'échantillon de calibration P2 (pointillé noir) sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

Le mélange des échantillons P2 et P3 ne présente aucune distinction par rapport au comportement thermique individuel de chacun de ces échantillons de calibration. Similairement à l'échantillon P3, la courbe de DSC présente la transformation du quartz à 575 °C, suivi de la liquéfaction du feldspar qui débute à 1157 °C. L'énergie libérée jusqu'à cette température est moindre dans le mélange des échantillons P2 et P3, comparativement à l'échantillon P2. De plus, l'énergie absorbée par l'échantillon dans le système, à la suite du point d'inflexion, est plus faible pour le mélange. À la lumière de ces résultats, il semblerait que le quartz rajouté initialement ne réagit pas avec le feldspar, tel que stipulé par les résultats de l'étude thermodynamique, et que l'eutectique à 930 °C, ni celui à 1060 °C, ne se produit. Il semblerait que l'eutectique, calculé à 1171 °C, est le résultat de la

leucite et de la tridymite, produits de la décomposition du microcline. L'absence de l'eutectique entre l'albite et le quartz pourrait s'expliquer par le fait que les particules n'étaient pas en contact les unes avec les autres.

Donc, pour reproduire la courbe de l'échantillon A, un second mélange a été préparé avec un ratio (1:1), entre les échantillons P1 (spodumène et quartz) et P2 (feldspar). La Figure 4.19 présente la courbe de DSC obtenue de ce mélange.

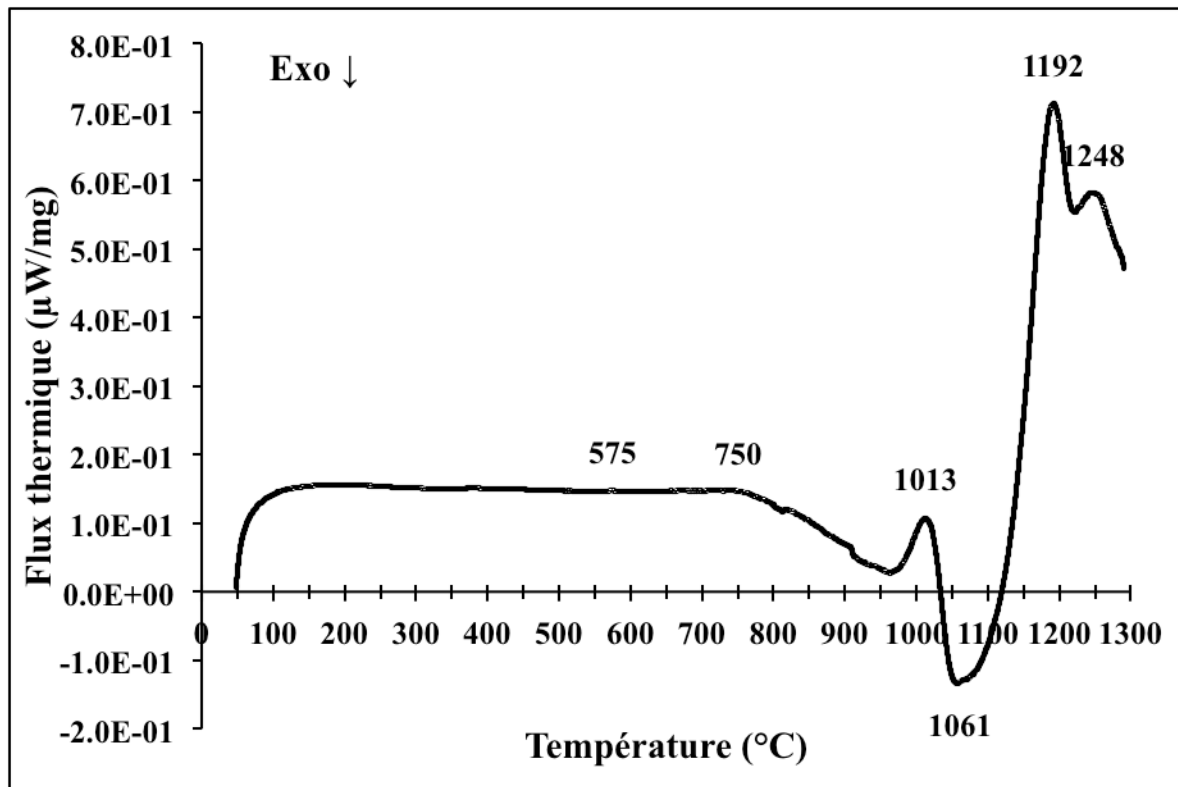


Figure 4.19 : Courbe de DSC du mélange de calibration P1 et P2 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

La combinaison de P1 et P2 présente des résultats inattendus. Pour commencer, il n'y a pas de différences significatives entre la courbe DSC de ce mélange et celui de l'échantillon P1, dont la température de conversion α vers β du spodumène est enregistrée à 1011 °C. Cependant, à partir de 1061 °C, un changement se produit dans l'échantillon analysé, où la température de liquéfaction commence prématurément. Selon les calculs thermodynamiques, cette température correspond à la température eutectique entre SiO_2 et $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Cette transformation de phase précoce atteint un pic maximal à 1192 °C, suivi d'un second pic à 1248 °C, ce qui entraîne une liquéfaction complète de l'échantillon analysé. Il est difficile d'associer un pic à une phase, mais selon certaines études

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ dans un mélange de feldspar alcalin se liquéfiait entre 1165 °C et 1180 °C, tandis que KAlSi_3O_8 se situait entre 1225 °C et 1260 °C [Kyonka et Cook, 1954].

Ce résultat est quelque peu surprenant, car le quartz et l'albite n'avait pas réagit dans le mélange des échantillons P2 et P3. De plus, la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon, suite au point d'inflexion (à 1061 °C), paraît aussi importante pour l'échantillon P2 et pour le mélange des échantillons P1 et P2. Puis, les calculs thermodynamiques et certaines enquêtes précédentes ne suggéraient pas que la liquéfaction précoce du matériel était causée par l'ajout du spodumène dans le mélange initial.

Cependant, dans l'industrie du verre, le lithia (Li_2O), pouvant venir du β -spodumène ou du carbonate de lithium, est souvent utilisé pour augmenter le taux de fonte et minimiser la température de fusion en diminuant viscosité globale du matériel calciné. L'ajout de 4,1 % m/m de spodumène (ou 0,33 % m/m Li_2O) dans un mélange avec du feldspar peut diminuer la température de liquéfaction de 30 °C. Ce type de résultat est encourageant pour ce type d'industrie puisque ceci permettra de diminuer les coûts en énergie [Haigh, 1997].

Aussi, il a été documenté qu'il a un point eutectique apparaît à partir de 1080 °C et il serait causé par le système $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ [Matovic *et al*, 2007]. Ce système provient de l'étude menée par Kim et Sanders (*Thermodynamic Modeling of Phase Diagrams in Binary Alkali Silicate Systems*), en 1991. Les auteurs ont été capables de calculer, notamment, le diagramme de phase et les intervalles de miscibilité des phases liquides (*subliquidus miscibility gap*) dans système $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, ainsi que son point eutectique. L'équilibre thermodynamique a été calculé à partir de l'énergie libre de Gibbs. Or, les courbes de DSC obtenues ne suggèrent pas qu'une réaction se produit entre P1 et P3. La Figure 4.20 présente le mélange des échantillons de calibration P1 (spodumène et quartz) et P3 (quartz) avec un ratio (1:1).

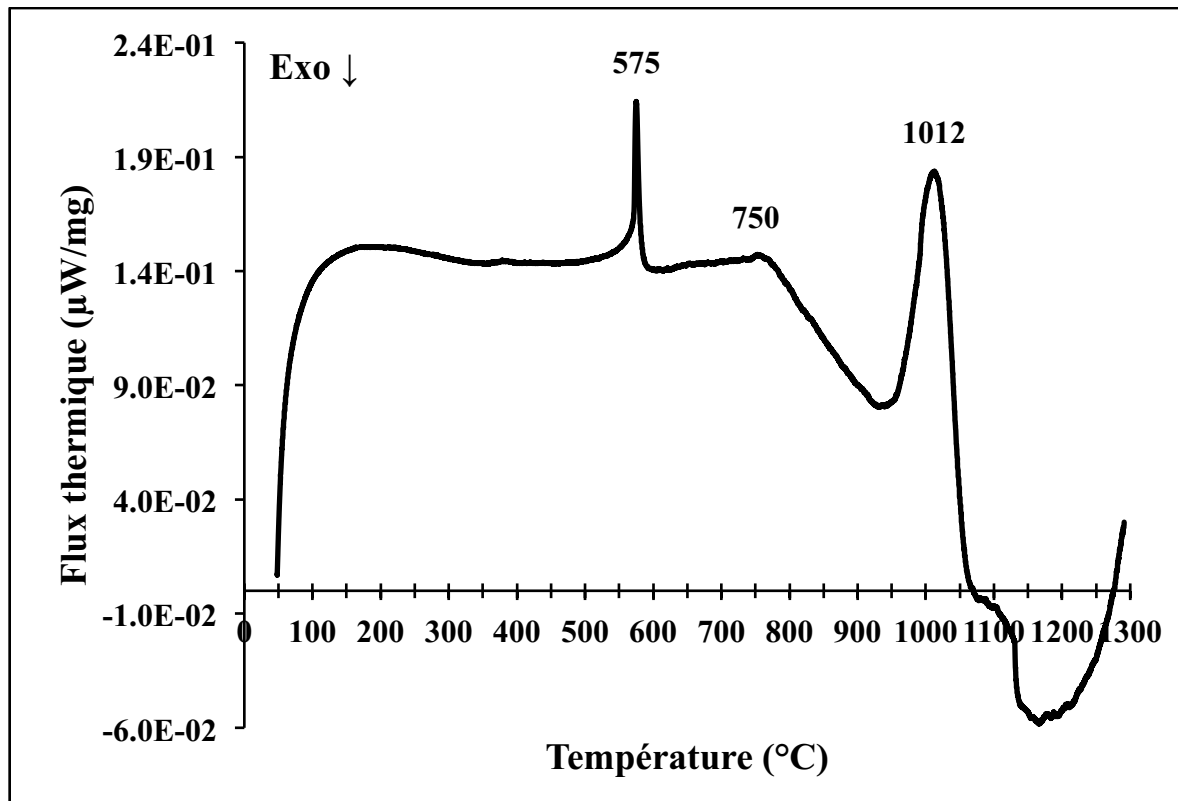


Figure 4.20 : Courbe de DSC du mélange de calibration P1 et P3 sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

Dans la Figure 4.20, la courbe de DSC du mélange P1 et P3 présente un comportement similaire aux courbes de DSC obtenues pour les échantillons individuels. La courbe de DSC illustre la transformation du quartz à 575 °C, comme celle observée à la Figure 4.7. Puis, une libération d'énergie est mesurée dans le matériel analysé, suivi de la conversion α vers β à 1012 °C. Ce comportement a aussi été remarqué pour l'échantillon de calibration P1. Mise à part quelques divergences subtiles entre la courbe de DSC du mélange P1 et P3 et les courbes de DSC des échantillons individuels, il peut en être conclu qu'aucun eutectique n'a été observé entre ces deux échantillons de calibration.

Il a déjà été souligné dans une étude antérieure que la température de liquéfaction varie en fonction des quantités initiales de β -spodumène et de microcline [White et McVoy, 1958]. Malgré que les auteurs aient utilisé la méthode de déformation de cône pour illustrer la fusion du matériel, les températures identifiées ne représentent pas les températures de liquéfaction du matériel. En fait, la température de liquéfaction du matériel serait inférieure. Selon les résultats de White et McVoy, il serait possible de croire qu'un eutectique existe

entre le β -spodumène et le microcline. Ceci expliquerait la différence observée dans les températures de liquéfaction. Toutefois, il n'y a pas de diagrammes de phases pour le lithium disponibles dans la littérature qui pourrait soutenir cette explication.

Il va s'en dire que selon la composition de l'échantillon du feldspar (P2) analysé, il semble que cet échantillon spécifique atteint sa température de liquéfaction à 1159 °C. Précédant cette transformation, un changement progressif dans le flux thermique de l'échantillon est observé et ceci pourrait être en lien avec la décomposition du microcline (KAlSi_3O_8) en leucite (KAlSi_2O_6) et quartz (SiO_2).

Il est important de mentionner qu'il y a certaines limites qui existent dans les expériences et les méthodes de caractérisation. L'interprétation des composés par DRX est un défi, en raison de la complexité minéralogique des phases qui peuvent être très similaires les uns par rapport aux autres. Par exemple, l'albite et le microcline, membres de la famille des feldspar alcalins, possèdent la même structure cristalline, mais les distances interatomiques sont légèrement différentes. Ceci est dû au site de l'alcalin dans le réseau cristallin, dont le sodium (Na) occupe le site pour l'albite et le potassium (K) pour le microcline. Entre ces deux phases, un diffractogramme révélerait des variations entre leurs réflexions respectives (démonstré par 2θ) : il devient donc parfois difficile de distinguer les phases en raison de ces sites de substitutions. De plus, dans le cas de composés minéralogiques comme ceux étudiés, des phases intermédiaires peuvent exister dans la nature, mais leurs structures ne sont pas répertoriées. Et, l'emboîtement des phases peut aussi compliquer l'analyse DRX. Dans ces types de composé, il devient parfois difficile de distinguer et bien quantifier toutes les phases. Finalement, l'absence du spodumène dans la banque de données *FToxid* du logiciel *FactSage* empêche de voir son effet sur l'équilibre des calculs thermodynamiques des phases solides et liquides des autres composés compris dans cette même banque de données. Par conséquent, il est impossible de rajouter le lithia dans un système quartz-feldspar, par exemple, et calculer la variation de la température eutectique à pression atmosphérique.

Ces expériences sont importantes parce qu'elles illustrent la réactivité du spodumène après sa conversion vers β -spodumène. Selon les résultats de DSC, la conversion du spodumène se produit à 1010 °C et la liquéfaction du feldspar débute à 1159 °C. Les résultats présentés dans ce chapitre suggèrent qu'il y a un point eutectique à

1061 °C, soit entre le quartz et l'albite, soit entre le β -spodumène et le microcline, ou même les deux. Il est possible que si le β -spodumène atteint un eutectique avec le microcline en premier lieu, le milieu serait alors favorable pour l'eutectique entre le quartz et l'albite, car il faciliterait leurs mises en contact. L'intensité de l'énergie absorbée est donc corrélée à la quantité liquéfiée lors des deux eutectiques. Ceci peut être assez problématique durant le traitement industriel du minerai de spodumène.

Si la liquéfaction se produit durant le traitement thermique, ceci produirait un dépôt sur le revêtement de réfractaire de la paroi interne du four rotatif, pouvant compromettre ainsi l'efficacité du transfert thermique. De plus, comme il a été observé dans le four rotatif à l'échelle laboratoire, la formation d'agglomérat dans le four est possible, et dans le cas d'un four industriel, la longueur des agglomérats pourrait atteindre quelques mètres. Et, une liquéfaction partielle du matériel traité pourrait diminuer le rendement de récupération du lithium, en raison de la vitrification et l'encapsulation du lithium [White et McVoy, 1958].

D'autres enquêtes éventuelles sont nécessaires pour déterminer la température du point eutectique en fonction de la concentration de spodumène, afin de trouver les conditions optimales pour le traitement thermique du minerai. De plus, une autre étude est requise pour déterminer l'impact d'une liquéfaction partielle ou complète sur l'extraction du lithium.

Dans le cas où ses réactions eutectiques se produisent durant la calcination d'un minerai de spodumène, cela aurait des conséquences désastreuses, autant sur le plan économique que sur le revêtement des réfractaires dans un four rotatif industriel. Dans les cas les plus graves, cela nécessiterait un arrêt immédiat de la calcination, pour diminuer la température jusqu'à ce qu'elle soit appropriée dans le four, afin de commencer la maintenance des réfractaires.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser l'effet des autres composantes trouvées naturellement dans la pegmatite sur le traitement thermique du spodumène, et de déterminer si ces mêmes composés impactent la conversion α vers β du spodumène. Les résultats observés durant le traitement thermique de la pegmatite de spodumène suggèrent que les analyses de DRX et de DSC sont des méthodes suffisantes pour prédire le

comportement du matériel traité. De plus, l'analyse DRX est une méthode rapide et non-invasive pour confirmer la conversion de l' α -spodumène en β -spodumène.

Les autres composés présents dans la pegmatite de spodumène n'ont pas un impact durant le traitement thermique du spodumène, malgré les autres transformations qui se produisent dans le minerai. Mais, les résultats des analyses de DSC démontrent que les autres composés n'ont pas d'impact sur la température de conversion du spodumène.

Suite aux résultats des analyses de DRX, de DSC, et des observations obtenues lors de la calcination, il est évident que traiter la pegmatite de spodumène avec une concentration de 1,41 % m/m Li_2O (échantillon A) est problématique pour un procédé à l'échelle industriel. La liquéfaction partielle ou complète du minerai dans un four rotatif peut entraîner une perte dans l'efficacité du transfert thermique, endommager le revêtement de réfractaire et former des agglomérats massifs, dont certains durs, à la sortie du four.

Les diffractogrammes de la pegmatite de spodumène, ainsi que de chacun des échantillons de calibration provenant de l'échantillon brut de la pegmatite, confirment la présence de quartz, feldspar (albite et microcline) et spodumène. Le diffractogramme de la référence certifiée du NIST confirme les structures cristallines du spodumène et du quartz.

Les courbes DSC de la pegmatite de spodumène et des différentes combinaisons du minerai brut de la pegmatite indiquent que la conversion α vers β du spodumène n'est pas influencée par la présence des autres phases dans le matériel analysé. Cependant, le lithia présent dans le β -spodumène diminue la température de liquéfaction du matériel car un point eutectique se forme avec le feldspar (et plus spécifiquement le potassium feldspar).

Malgré que l'étude thermodynamique suggère que le microcline se décompose en leucite et quartz à 509 °C, il semblerait qu'expérimentalement cette dissociation se forme à partir de 780 °C, et que la leucite et le quartz atteignent un point eutectique vers 1160 °C.

Toutefois, dans le cas de l'échantillon A et du mélange des échantillons de calibration P1 et P2, la présence de β -spodumène a engendré un autre point eutectique dans le matériel, respectivement, à 1074 °C et 1061 °C. Dans le cas de l'échantillon A, le point d'inflexion de la liquéfaction est à 1166 °C, tandis que le mélange P1 et P2 en possède deux : à 1192 °C et 1248 °C. Ces températures représentent l'addition à la phase liquide de l'albite et de la leucite, respectivement. Les calculs thermodynamiques ne concordent pas exactement aux résultats observés par DSC, en raison de la méthode de préparation des

échantillons analysés. De plus, la banque de données *FToxid* de *FactSage* est incomplète en ce qui concerne le lithium.

Finalement, le comportement de la pegmatite de spodumène (échantillon A), lors de son traitement thermique, a été prédit par les données obtenues par l'analyse DSC. Cette méthode a dévoilé que l'échantillon A commençait sa liquéfaction peu après la conversion α vers β du spodumène, et effectivement la formation d'agglomérat a eu lieu dans le four rotatif d'échelle laboratoire.

CHAPITRE 5 - ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

5.1 Préparation des échantillons

Différents traitements thermiques sur le spodumène ont brièvement été étudiés dans le passé, mais ces études portaient sur un composé considéré pur, sans trop porter attention aux impuretés présentes. Sa composition minéralogique dépend principalement de son lieu de gisement, malgré que certains composés soient propices à être associés au spodumène. Par exemple, la pegmatite de spodumène possède naturellement dans sa matrice du quartz, du feldspar et du mica, à des concentrations variées. Ceci est problématique car la conversion α vers β du spodumène est une transformation endothermique et elle exige déjà beaucoup d'énergie à l'état pur pour activer sa conversion. Alors, l'ajout d'impureté pourrait changer le bilan énergétique de cette transformation.

Au moment de la rédaction, il n'y avait aucune publication qui portait sur l'effet des impuretés sur le traitement thermique du minerai et sur la conversion α vers β du spodumène.

Plusieurs échantillons ont été approvisionnés par le partenaire industriel. Différents échantillons de minerai de spodumène ont été fournis pour la caractérisation par DRX et DSC, ainsi que le traitement thermique et la quantification de la conversion α vers β du spodumène.

L'objectif de ce chapitre est de faire des essais préparatifs aux analyses qui seront portées sur un four rotatif d'échelle laboratoire, où un tube d'inconel avec un D_i de 6,70 cm est utilisé. La méthodologie et les résultats de ces analyses sont présentés au chapitre 5. De plus, il est question d'utiliser les analyses proposées au chapitre 3, soit la DRX et la DSC, comme méthodes pour suivre et prédire le comportement du minerai durant sa calcination, et aussi de quantifier la conversion du spodumène.

L'étude préliminaire présentée dans ce chapitre a été séparée en deux étapes. L'étape de caractérisation (étape 1) avant le traitement thermique a été effectuée en partie au Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke (UdeS), et en partie par le partenaire industriel. Les étapes de calcination et d'analyse (étape 2) après le traitement thermique sont entièrement réalisées à l'UdeS.

L'étape 1 consiste à définir la composition élémentaire du minerai, d'identifier les phases présentes et de déterminer leurs comportements thermiques lorsqu'ils sont soumis à des hautes températures. De plus, cette étude préliminaire a aussi permis d'ajuster les méthodes de caractérisation employées afin d'améliorer leurs précisions.

L'étape 2 étudie la calcination du minerai à différentes concentrations du spodumène, et a été faite dans un four stationnaire et dans un four rotatif ayant un D_i de 2,54 cm. Après le traitement thermique, les données DRX post-calcination permettent de calculer le taux de conversion α vers β calculé dans le minerai de spodumène. Cette quantification permet d'illustrer l'impact des différents paramètres opératoires sur la conversion du spodumène.

5.2 Quantification de la conversion

L'analyse DRX permet de suivre les principaux pics caractéristiques de l' α -spodumène et du β -spodumène, et après le traitement thermique, de quantifier le taux de conversion.

Selon les analyses préliminaires effectuées par le groupe de recherche, le β -spodumène possède une très faible orientation préférentielle, contrairement à l' α -spodumène. Il est alors possible de mettre en relation la concentration de spodumène avec l'intensité de ses pics caractéristiques, tel que présenté au chapitre 3.

5.3 Procédure expérimentale

Les différentes méthodes de caractérisations, présentée au chapitre 3, permettent de déterminer la composition élémentaire (ICP-MS), les phases (DRX) et le comportement thermique (DSC) des échantillons étudiés. Ces analyses sont complétées sur les échantillons de MS suivants : B, C, D et E. Les échantillons B, C et E sont de source industrielle, tandis que l'échantillon D a été préparé en laboratoire à partir des échantillons B et F. Ce dernier est aussi de source industrielle (plus de détails disponible au Chapitre 6 -).

La calcination de ces différents échantillons de MS dans cette étude préliminaire s'est déroulée dans deux fours : un four stationnaire et un four rotatif. La Figure 5.1 est une

illustration qui permet de résumer les lignes directrices de l'étape de calcination dans ce chapitre.

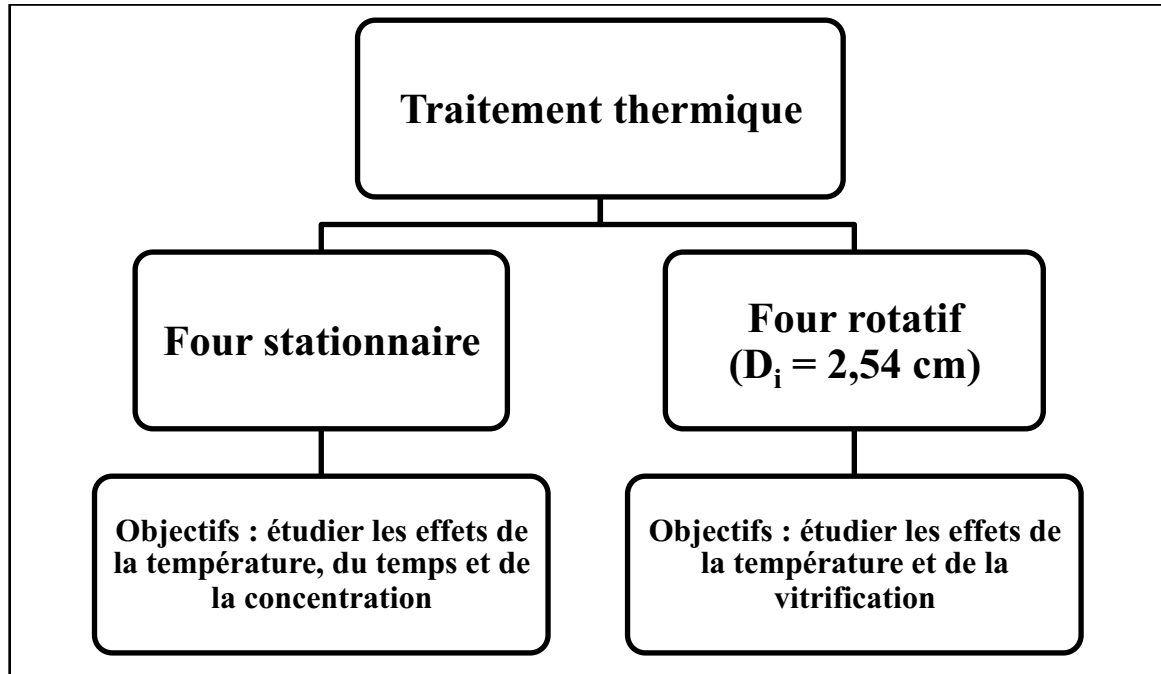


Figure 5.1 : Présentation des objectifs pour chacun des modes de calcination

Pour mieux comprendre le phénomène de conversion du spodumène, la première méthode de calcination utilisée est le four stationnaire. Les paramètres critiques étudiés sont la température de calcination, le temps de résidence dans le four, et finalement la quantité d'impureté dans le minerai.

Le four rotatif a été conçu dans les laboratoires du groupe de recherche et il est muni d'un tube de quartz possédant un D_i de 2,54 cm. Les manipulations dans le four rotatif ont permis d'étudier le mouvement du minerai lorsque celui-ci est soumis à des hautes températures et un phénomène de vitrification qui a lieu dans le minerai en raison de la dilution du spodumène, qui pourrait affecter le mouvement fluide du lit de particules dans le tube.

5.3.1 Four stationnaire

L'effet de la température sur différents concentrés et l'effet du temps de résidence sur la conversion α vers β du spodumène ont été complétés dans le four stationnaire. L'analyse élémentaire, l'étude des phases et l'étude des changements de phase ont été complétées sur l'échantillon pré-calciné. Ces résultats sont présentés subséquemment.

Les essais complétés dans le four stationnaire sont présentés dans le Tableau 5.1. Les échantillons sont regroupés selon leurs lots de provenance et ils sont identifiés par leurs concentrations d'oxyde de lithium (mesurée par ICP-MS). La température et le temps de traitement sont étudiés afin de déterminer le taux de conversion, seulement suivi par DRX.

Tableau 5.1 : Échantillons calcinés dans le four stationnaire

Essais	[Li ₂ O] (% m/m)	Température (°C)	Temps (min)
1	2,60	955	2,5
2	2,60	975	2,5
3	2,60	995	2,5
4	2,60	1015	2,5
5	2,60	1035	2,5
6	2,60	1055	2,5
7	2,60	1106	2,5
8	5,75	955	2,5
9	5,75	975	2,5
10	5,75	995	2,5
11	5,75	1015	2,5
12	5,75	1035	2,5
13	5,75	1055	2,5
14	5,75	1106	2,5
15	3,38	950	15
16	3,38	975	15
17	3,38	1000	15
18	3,38	950	30
19	3,38	975	30
20	3,38	1000	30

5.3.2 Four rotatif avec un D_i de 2,54 cm

Les essais complétés dans le four rotatif de D_i de 2,54 cm sont présentés dans le Tableau 5.2. Dans ce cas-ci, certains échantillons ont aussi été analysés par DSC (23, 26, 27 et 28), afin de mieux comprendre certaines transformations identifiées dans le minerai. Dans ce cas-ci, seule la température est étudiée avant de mieux comprendre son effet sur le mouvement du minerai lorsqu'il est soumis à haute température.

Tableau 5.2 : Échantillons calcinés dans le four rotatif avec un D_i de 2,54 cm

Essais	[Li ₂ O] (% m/m)	Température (°C)	Temps (min)
23	3,38	950	15
24	3,38	975	15
25	3,38	1000	15
26	3,38	1025	15
27	3,38	1050	15
28	3,38	1100	15

5.4 Résultats de la caractérisation

5.4.1 Étude de la composition élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire pour chacun des échantillons sont présentés dans le Tableau 5.3. Seules les concentrations en lithium sous forme d'oxyde sont présentées car les informations pertinentes découlent des analyses DRX et DSC.

Tableau 5.3 : Résultats de la concentration massique d'oxyde de lithium pour les échantillons B, C, D et E par ICP-MS

Oxyde	[B] (% m/m)	[C] (% m/m)	[D] (% m/m)	[E] (% m/m)
Li₂O	2,60	3,38	5,75	6,10

5.4.2 Étude des phases

L'analyse par DRX a montré la présence d'une orientation préférentielle pour la phase α du spodumène. La méthode de préparation par saupoudrage est donc recommandée pour ce minéral. Selon l'échantillon analysé, différentes phases ont été identifiées dans le minéral, en mettant en relation les diffractogrammes obtenus avec ceux présents dans les banques de données.

(1) Échantillon B : concentré à 2,60 % m/m de Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon B est présenté à la Figure 5.2.

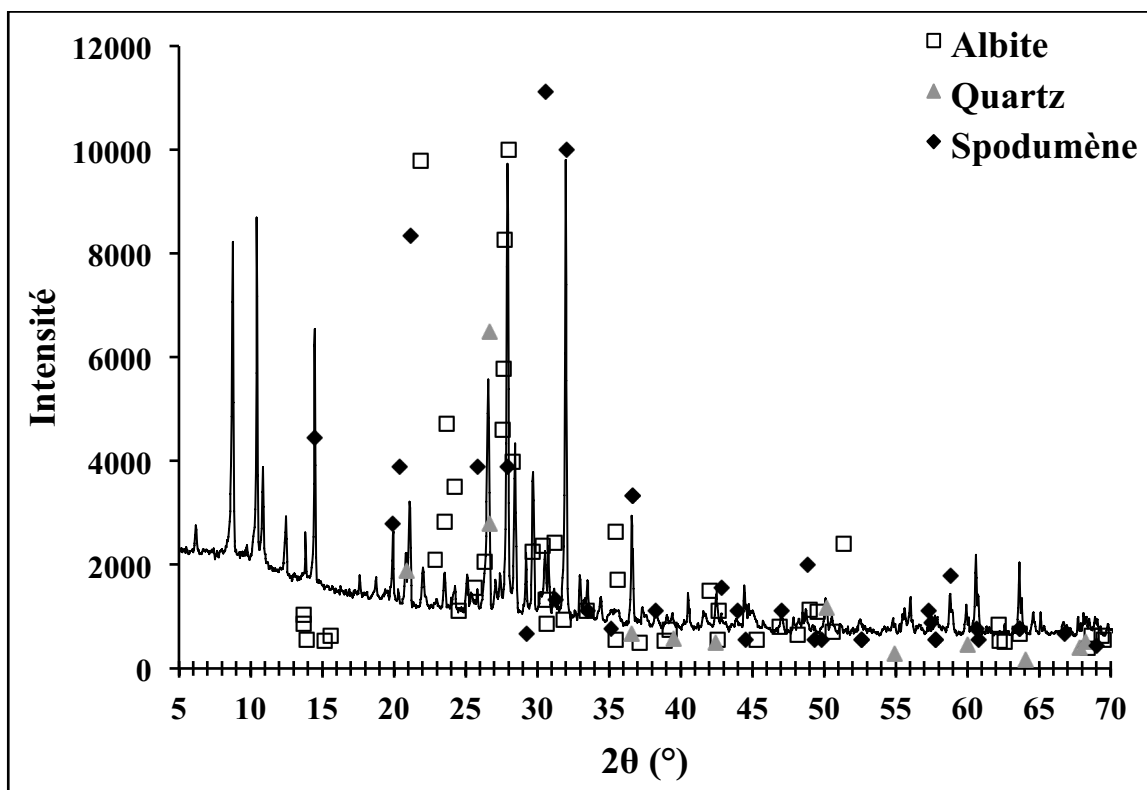


Figure 5.2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon B à pression atmosphérique

Dans cet échantillon, la simple tâche d'identifier le spodumène dans le minéral était compliquée. En raison de la complexité minéralogique de l'échantillon B, il y avait beaucoup trop de réflexions dans le diffractogramme de rayons X et le logiciel avait alors de la difficulté à isoler le signal du spodumène. Pour avoir une meilleure idée des composés qui pourraient être présents dans l'échantillon du faible concentré, les références identifiées dans le échantillon A (concentré à 1,41 % m/m Li_2O), présentées dans le chapitre 4, ont été utilisées comme cas de base.

Selon l'intensité relative de chacun des pics, il a été possible de confirmer manuellement la présence d'albite, de quartz et de spodumène. Le microcline qui a été identifié dans la pegmatite diluée n'est pas un composé retenu dans cet échantillon, étant donné la présence de quelques inconsistances dans ses réflexions à travers certaines régions. Le reste des pics appartiennent aux composés provenant des roches de granodiorite et de basalte, chose qui est discuté plus en profondeur dans le chapitre 6.

(2) Échantillon C : concentré à 3,38 % m/m de Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon C est présenté à la Figure 5.3.

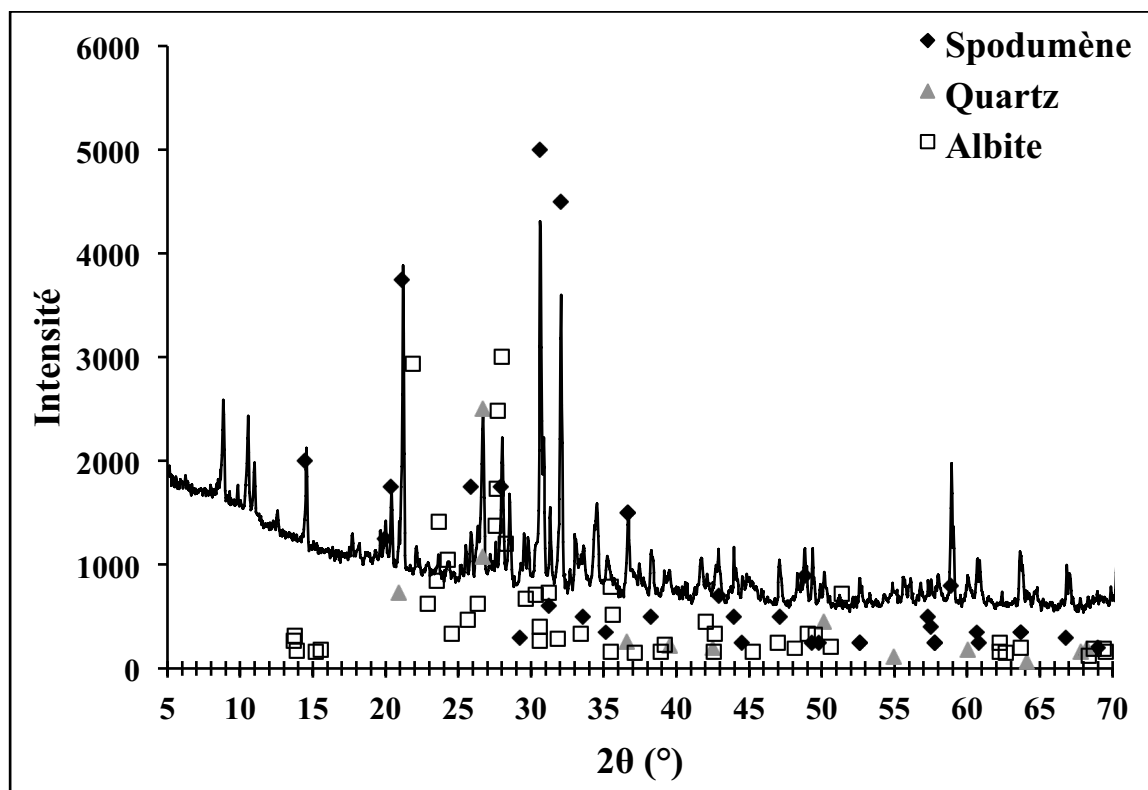


Figure 5.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon C à pression atmosphérique

Malgré une légère augmentation dans sa concentration le diffractogramme de rayons X de cet échantillon révèle le spodumène, le quartz et l'albite. D'autres impuretés sont présentes dans cet échantillon et elles proviennent de la granodiorite et du basalte. Ce sujet est plus abondamment exploré dans le chapitre 6. Il n'était pas possible d'identifier le microcline. Étant donné la nature du minerai et les liens étroits entre l'albite et le microcline, il se peut tout de même que ce dernier soit présent en de très faible quantité.

(3) Échantillon D : concentré à 5,75 % m/m de Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon D est présenté à la Figure 5.4.

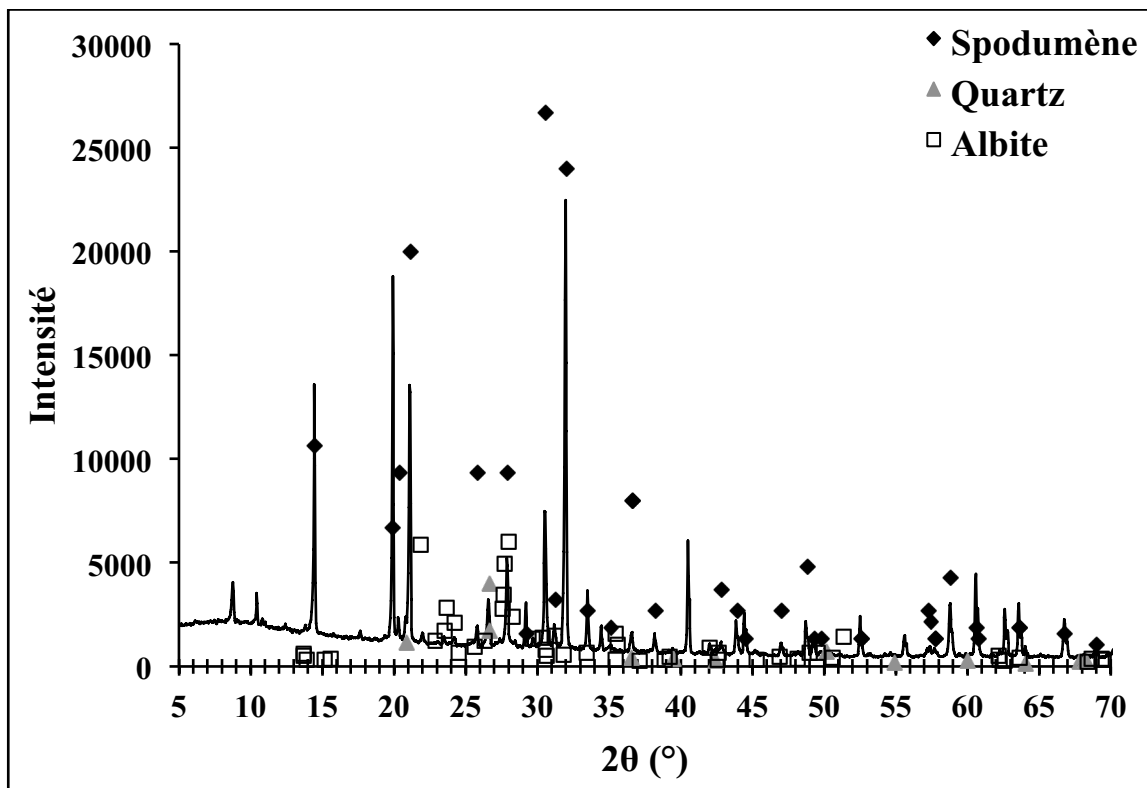


Figure 5.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon D à pression atmosphérique

En ce qui a trait à cet échantillon, il a été préparé en laboratoire en mélangeant 10 % massique de l'échantillon de 2,60 % m/m de Li_2O avec 90 % massique d'un échantillon de 6,10 % m/m de Li_2O . Par conséquent, son diffractogramme se rapproche grandement de celui de 6,10 % m/m de Li_2O . Il y a donc confirmation de spodumène et de quartz, avec une légère présence d'albite. La présence de granodiorite et de basalte est aussi possible.

(4) Échantillon E : concentré à 6,10 % m/m de Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon E est présenté à la Figure 5.5.

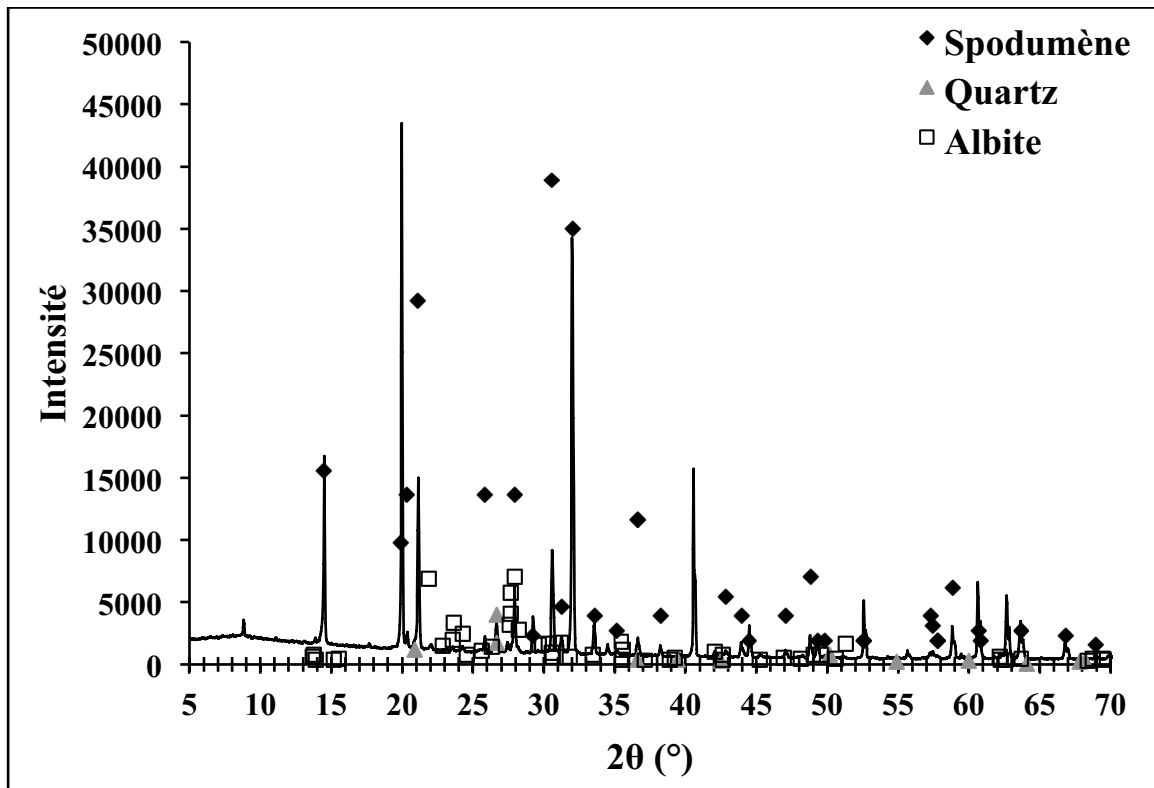


Figure 5.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E à pression atmosphérique

Cet échantillon est considéré comme étant un concentré de spodumène d'une pureté de 76,5 % m/m. Ce concentré est un échantillon qui ne possède pas ou très peu, en principe, d'impureté provenant du minerai brut.

Le diffractogramme confirme la présence de spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) et de quartz (SiO_2). Il a été difficile d'identifier des réseaux cristallins contenant du sodium et du potassium, malgré son analyse élémentaire. Cependant, l'échantillon présente quelques réflexions dans la région de 2θ entre 20° et 30° , c'est-à-dire, celles appartenant à l'albite et au microcline (observées pour l'échantillon de 1,41 % m/m de Li_2O).

5.4.3 Étude des changements de phase

L'analyse du flux thermique présente les différentes transformations qui surviennent dans le minerai en fonction de la température. Les pics des températures de conversion du spodumène et de la vitrification (début, pic maximal et fin) des échantillons analysés se retrouvent dans ce diagramme. Il est intéressant de remarquer que ces températures sembleraient varier en fonction de la composition du minerai. Toutefois, la première pente observée dans chacun des analyses n'est qu'une représentation de l'énergie emmagasinée dans l'échantillon au début du cycle thermique.

Les courbes DSC indiquent l'occurrence de plusieurs transformations dans les échantillons, qui semblent être inversement proportionnelles à la concentration de spodumène. L'évaluation de chacun des échantillons est présentée subséquemment.

Les résultats de la conversion mesurée par DSC sont présentés dans le Tableau 5.4. L'énergie absorbée lors de cette transformation est proportionnelle à la concentration d' α -spodumène présente dans l'échantillon étudié. De plus, l'énergie dégagée après la conversion, due à la différence dans la chaleur spécifique de l'échantillon, est aussi corrélée à la quantité de spodumène convertie.

Tableau 5.4 : Température de conversion de spodumène pour les échantillons B, C, D et E

Échantillons	[Li ₂ O] (% m/m)	T _{D,C} (°C)	T _{M,C} (°C)	T _{F,C} (°C)
B	2,60	991	1031	1061
C	3,00	964	1006	1033
D	3,38	1013	1031	1073
E	5,75	980	1015	1072

Les résultats de la liquéfaction des échantillons analysés sont présentés dans le Tableau 5.5. Ce dernier phénomène est plus amplement expliqué dans le chapitre 4, qui illumine la présence de réactions eutectiques entre certaines phases natives de la pegmatite. Ceci n'est donc pas observé dans l'échantillon de 6,10 % m/m de Li₂O. Puisque les analyses sont poursuivies jusqu'à une température de 1250 °C, il n'est pas possible de donner une température finale pour cette dernière transition endothermique.

Le pic maximal pour la température de liquéfaction semblerait être corrélé avec la concentration de spodumène dans le minerai : lorsque la concentration augmente, le pic de la transformation se produit à des températures supérieures. Cette observation confirme les

conclusions du chapitre 4, dans lequel l'eutectique entre l'albite et le quartz est discuté pour expliquer cette dernière transformation endothermique. De plus, son intensité semblerait être proportionnelle à la quantité d'impureté (granodiorite et basalte) dans le matériel. Donc, il est possible que leurs présences dans le minéral contribuent à la liquéfaction finale du minéral, observée après la conversion α vers β du spodumène.

Tableau 5.5 : Température de liquéfaction finale pour les échantillons B, C, D et E

Échantillons	[Li ₂ O] (% m/m)	T _{D,L} (°C)	T _{M,L} (°C)	T _{F,L} (°C)
B	2,60	1061	1156	1250*
C	3,38	1073	1182	1250*
D	5,75	1072	1201	1250*
E	6,10	1080	1154	1180

* Température finale du cycle thermique

(1) Échantillon B : concentré à 2,60 % m/m de Li₂O

Dans ce premier cas, la courbe de DSC présente des transitions intéressantes à travers la plage de températures analysée et elle est présentée à la Figure 5.6.

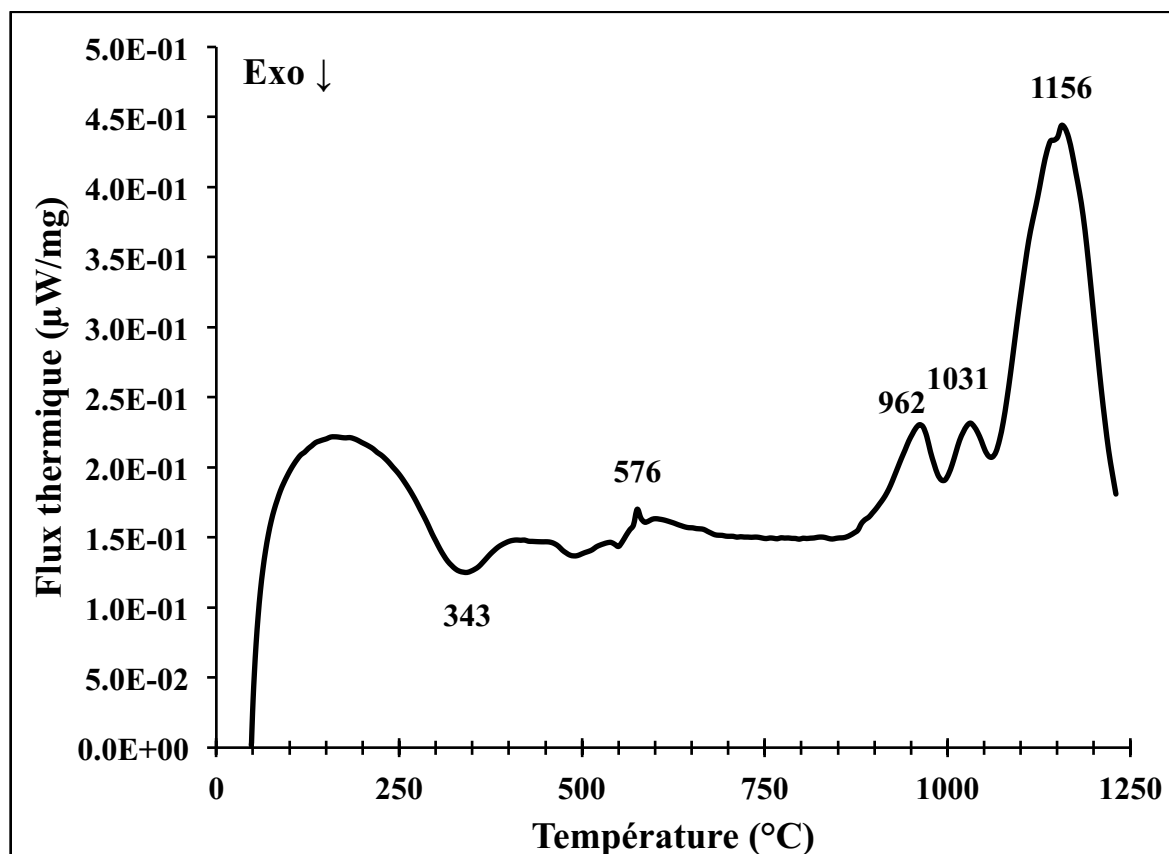


Figure 5.6 : Courbe de DSC de l'échantillon B sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Tout d'abord, il y a une première transition exothermique qui atteint un pic à 343 °C. Sachant que ce type de transition n'a pas été observé dans la pegmatite, soit le lot concentré à 1,41 % m/m Li_2O (chapitre 4), il semblerait que cette variation dans le flux thermique soit attribuée à un ou plusieurs des impuretés identifiées par DRX. Ensuite, une transition endothermique est identifiée à 576 °C et illustre la transformation du *low* vers *high* quartz. Puis, une seconde transformation endothermique se produit juste avant la conversion du spodumène, et atteint un pic à 962 °C. Selon les calculs de *FactSage* présentés au chapitre 4, ceci pourrait représenter le point eutectique entre le quartz, la leucite et l'albite, calculé à 930 °C. Il semblerait que la présence d'impureté (granodiorite et/ou basalte) aide à atteindre le point eutectique de l'échantillon. Finalement, la transformation endothermique finale correspond à la température de liquéfaction de l'échantillon. Elle est présentée dans le Tableau 5.5 et concorde bien avec les températures de liquéfaction de l'albite et du restant de la leucite.

(2) Échantillon C : concentré à 3,38 % m/m Li_2O

Les résultats de l'analyse DSC, pour l'échantillon C, sont présentés à la Figure 5.7. Encore une fois, les transitions enregistrées sont très similaires à celle de l'échantillon B.

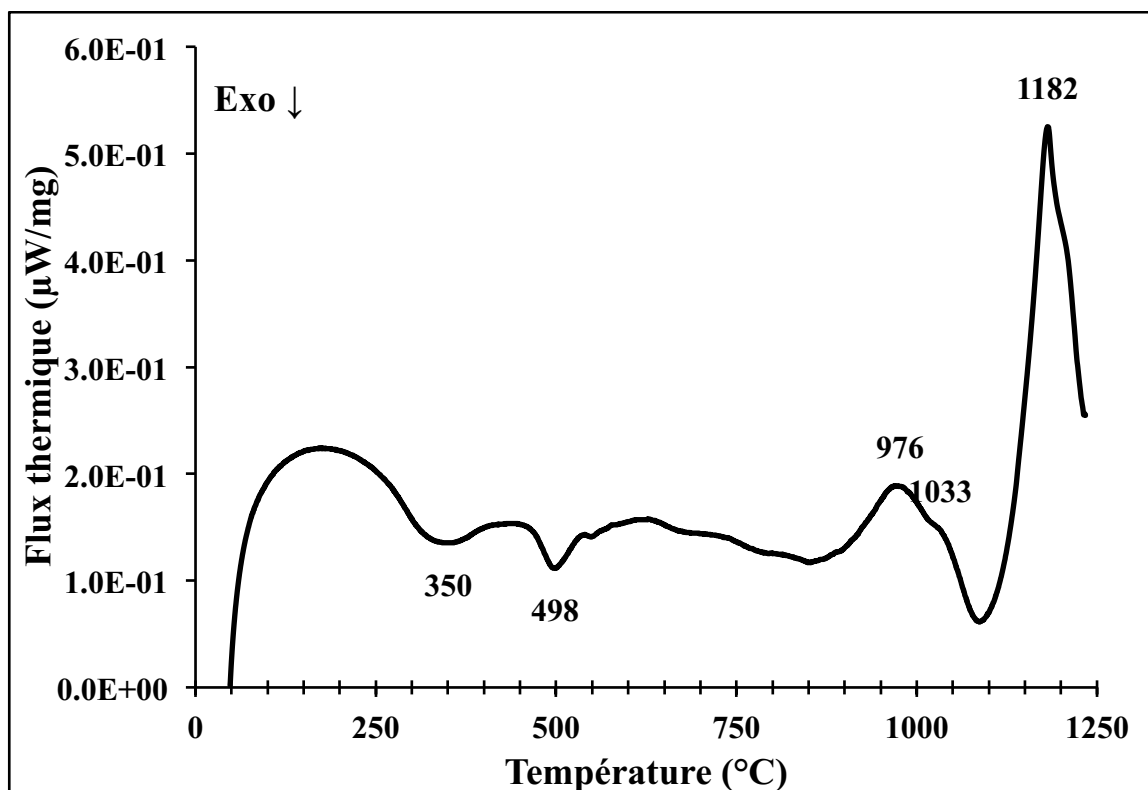


Figure 5.7 : Courbe de DSC de l'échantillon C sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Pour commencer, à 350 °C, il semblerait qu'il y ait la même transformation exothermique observée dans l'échantillon B. Ensuite, une seconde transformation de type exothermique se produit à 498 °C. Encore une fois, cette transformation semblerait être en lien avec les impuretés. Ce qui est intéressant dans cet échantillon est la transformation, au point d'inflexion à 976 °C, se produit très proche de la conversion α vers β du spodumène. Cette transformation, qui correspond à l'eutectique quartz-leucite-albite, semble repousser la conversion du spodumène α vers β du spodumène. En considérant les résultats des autres échantillons, il serait possible que la réaction eutectique à 930 °C consomme l'énergie disponible dans le système et que la conversion du spodumène se ferait à une température plus importante. Toutefois, la température de liquéfaction finale du matériel serait indépendante de cela.

(3) Échantillon D : concentré à 5,75 % m/m Li_2O

La courbe de DSC de l'échantillon D est présentée ci-dessous à la Figure 5.8. Dans le même ordre d'idée que les autres lots présentés précédemment, il y a encore plusieurs similarités.

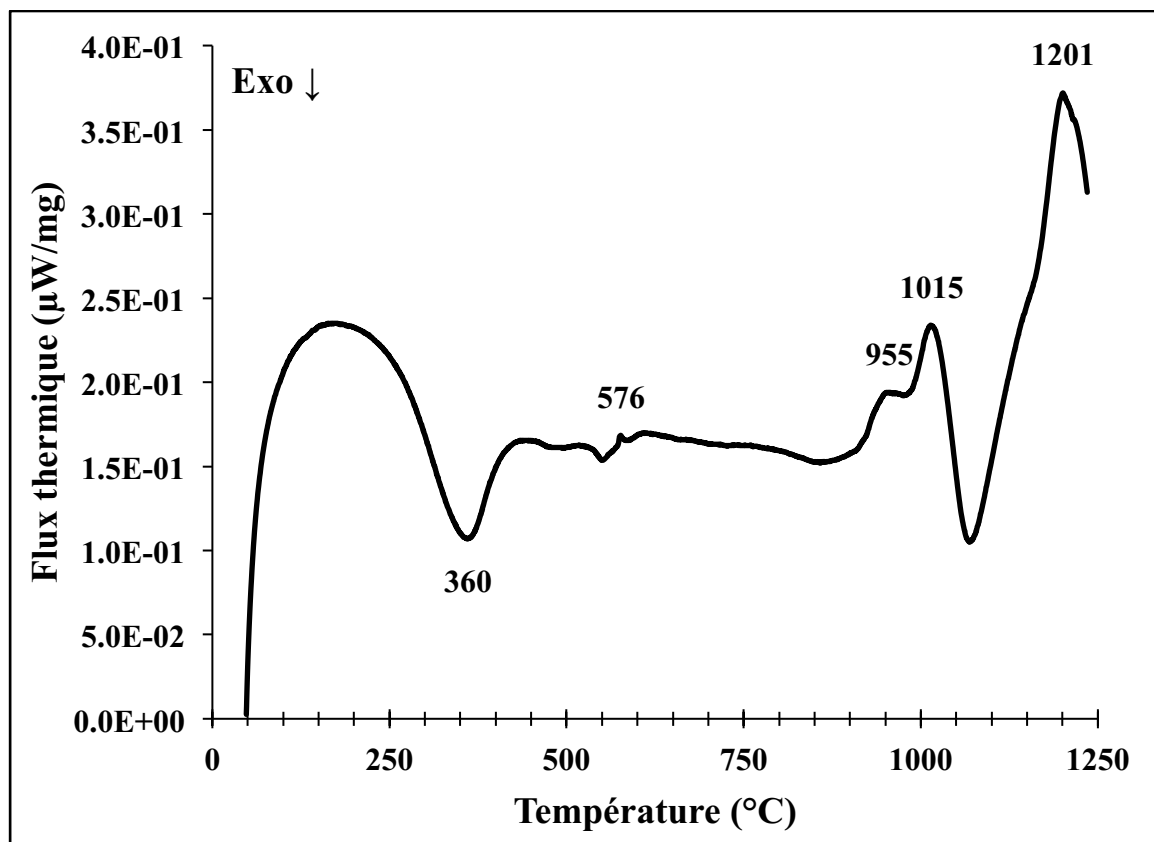


Figure 5.8 : Courbe de DSC de l'échantillon D sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Tout d'abord, à 360 °C, la même transformation exothermique enregistrée pour les échantillons B et C est observée dans cet échantillon, mais la transition semble d'autant plus énergétique dans ce cas-ci que dans les cas précédents. Sachant que la dilution du spodumène diminue et que le matériel est préparé à partir de l'échantillon B et de l'échantillon E, il est fort probable que cette transformation provienne du second. Ensuite, comme pour les autres échantillons, la conversion du SiO_2 est bien présente à 576 °C. De plus, comparativement aux échantillons B et C, le point eutectique observé à 955 °C paraît moins intense dans ce cas, et est suivi de la conversion du spodumène à 1015 °C. Comme il a été mentionné précédemment, la température eutectique aurait un impact sur la température de conversion du spodumène. Une raison pour laquelle la température eutectique est inconstante au travers des différents échantillons serait la préparation de l'échantillon avant l'analyse DSC.

(4) Échantillon E : concentré à 6,10 % m/m Li_2O

L'évolution du flux thermique en fonction de la température pour l'échantillon E est présentée à la Figure 5.9.

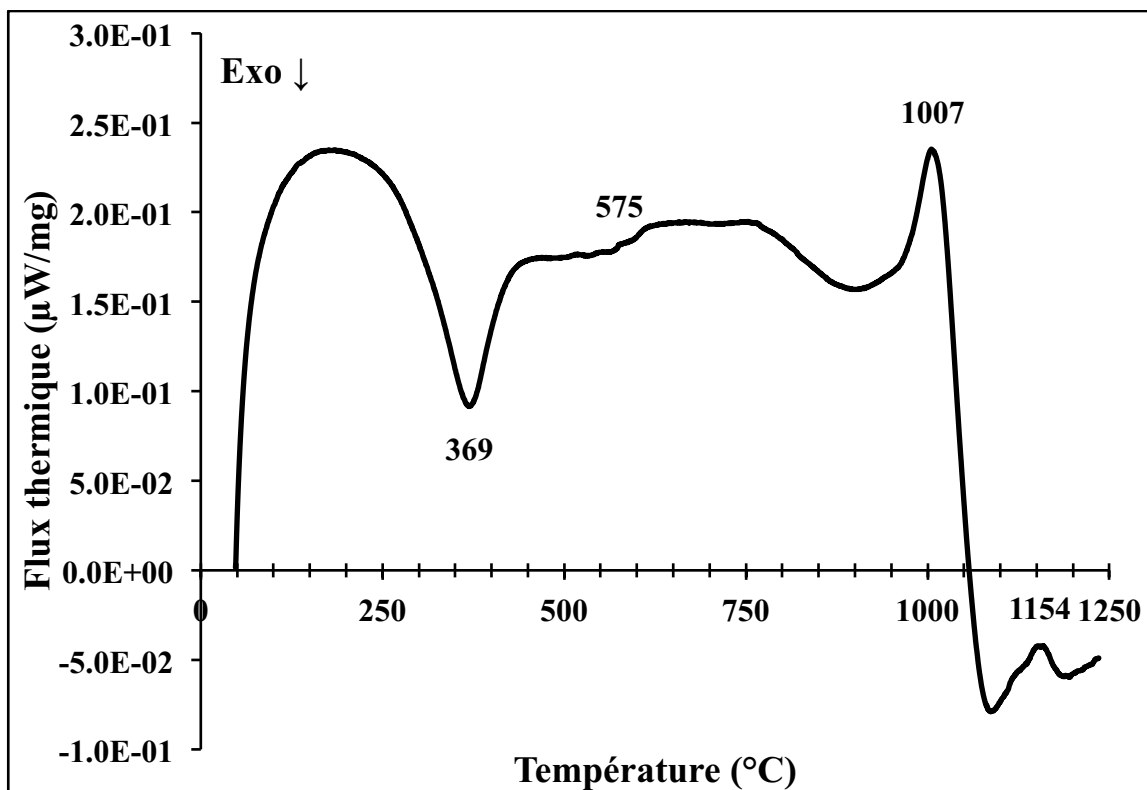


Figure 5.9 : Courbe de DSC de l'échantillon E sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Pour commencer, à 369 °C, le même genre de réaction exothermique se produit, mais elle semble d'autant plus exothermique dans cet échantillon. Malgré que les résultats de DRX ne soient pas concluants sur les phases exactes dans cet échantillon, il est évident qu'une ou plusieurs de ces phases sont responsables de cette transformation, étant donné qu'elles sont absentes dans l'échantillon A (chapitre 4). Donc, il est envisageable de croire qu'il y a un lien entre cette transformation et la présence d'impuretés, autres que celles provenant de la pegmatite de spodumène. Ensuite, la réaction de transformation du quartz se produit toujours à 576 °C. Puis, dans cet échantillon, malgré que qu'il y ait une faible concentration de K₂O, et que le microcline n'a pas été détecté par DRX, il semble que la décomposition du microcline en leucite et tridymite se manifeste légèrement dans cet échantillon. Il est difficile de dire si l'eutectique entre le β -spodumène et la leucite a lieu, ou s'il s'agit de la liquéfaction de l'albite à 1154 °C. Malgré que le matériel traité soit resté granulaire, quelques petits agglomérats noirs se trouvaient dans le porte-échantillon d'alumine à la fin du cycle de DSC.

(5) Résumé de l'étude des changements de phase

Les résultats de la conversion mesurée par DSC sont présentés dans le Tableau 5.4. L'énergie absorbée lors de cette transformation est proportionnelle à la concentration d' α -spodumène présente dans l'échantillon étudié. De plus, l'énergie dégagée après la conversion, due à la différence dans la chaleur spécifique de l'échantillon, est aussi corrélée à la quantité de spodumène convertie.

Tableau 5.6 : Température de conversion de spodumène pour les échantillons B, C, D et E

Échantillons	[Li ₂ O] (% m/m)	T _{D,C} (°C)	T _{M,C} (°C)	T _{F,C} (°C)
B	2,60	991	1031	1061
C	3,00	964	1006	1033
D	3,38	1013	1031	1073
E	5,75	980	1015	1072

Les résultats de la liquéfaction des échantillons analysés sont présentés dans le Tableau 5.5. Ce dernier phénomène est plus amplement expliqué dans le chapitre 4, qui illumine la présence de réactions eutectiques entre certaines phases natives de la pegmatite. Ceci n'est donc pas observé dans l'échantillon de 6,10 % m/m de Li₂O. Puisque les

analyses sont poursuivies jusqu'à une température de 1250 °C, il n'est pas possible de donner une température finale pour cette dernière transition endothermique.

Le pic maximal pour la température de liquéfaction semblerait être corrélé avec la concentration de spodumène dans le minerai : lorsque la concentration augmente, le pic de la transformation se produit à des températures supérieures. Cette observation confirme les conclusions du chapitre 4, dans lequel l'eutectique entre l'albite et le quartz est discuté pour expliquer cette dernière transformation endothermique. De plus, son intensité semblerait être proportionnelle à la quantité d'impureté (granodiorite et basalte) dans le matériel. Donc, il est possible que leurs présences dans le minerai contribuent à la liquéfaction finale du minerai, observée après la conversion α vers β du spodumène.

Tableau 5.7 : Température de liquéfaction finale pour les échantillons B, C, D et E

Échantillons	[Li ₂ O] (% m/m)	T _{D,L} (°C)	T _{M,L} (°C)	T _{F,L} (°C)
B	2,60	1061	1156	1250*
C	3,38	1073	1182	1250*
D	5,75	1072	1201	1250*
E	6,10	1080	1154	1180

* Température finale du cycle thermique

5.5 Résultats du traitement thermique des minerais de spodumène

Tout d'abord, pour chacun des échantillons calcinés, les données de DRX ont été obtenues pour le calcul du taux de conversion selon l'équation 4.4. À travers cette section, les résultats sont présentés en fonction des études menées sur la calcination du minerai de spodumène.

Les analyses sont classées selon le type de four utilisé : four stationnaire et four rotatif. Les échantillons B, C et D ont été calcinés dans le four stationnaire, tandis que seul l'échantillon C a aussi été calciné dans le four rotatif.

Le but des analyses dans le four stationnaire est d'identifier l'effet de la concentration, de la température et du temps de résidence sur le taux de conversion. Le but des analyses dans le four rotatif est aussi d'identifier l'effet de la température sur le taux de conversion, mais aussi de comprendre l'effet rhéologique à hautes températures sur le déplacement du minerai dans le tube.

5.5.1 Calcination dans le four stationnaire

L'effet de la température a été analysé sur les échantillons B et D, pour un temps de résidence de 2,5 minutes. L'effet du temps de résidence a été complété sur seulement l'échantillon C entre 950 °C et 1000 °C, et pendant 15 minutes et 30 minutes.

L'effet de la concentration regarde la différence entre le taux de conversion obtenu pour les échantillons B et D. La méthode par chargement arrière a été utilisée pour l'analyse DRX pour ce premier lot d'échantillon.

Un autre objectif est d'examiner le phénomène de vitrification sur les échantillons. La vitrification est le résultat d'une solidification du minerai qui se liquéfie partiellement à hautes températures.

(1) Effet de la température et de la concentration de spodumène

La Figure 5.10 illustre la variation de la conversion en fonction de la température, pour l'échantillon B à gauche, tandis qu'à droite les résultats de l'échantillon D sont présentés.

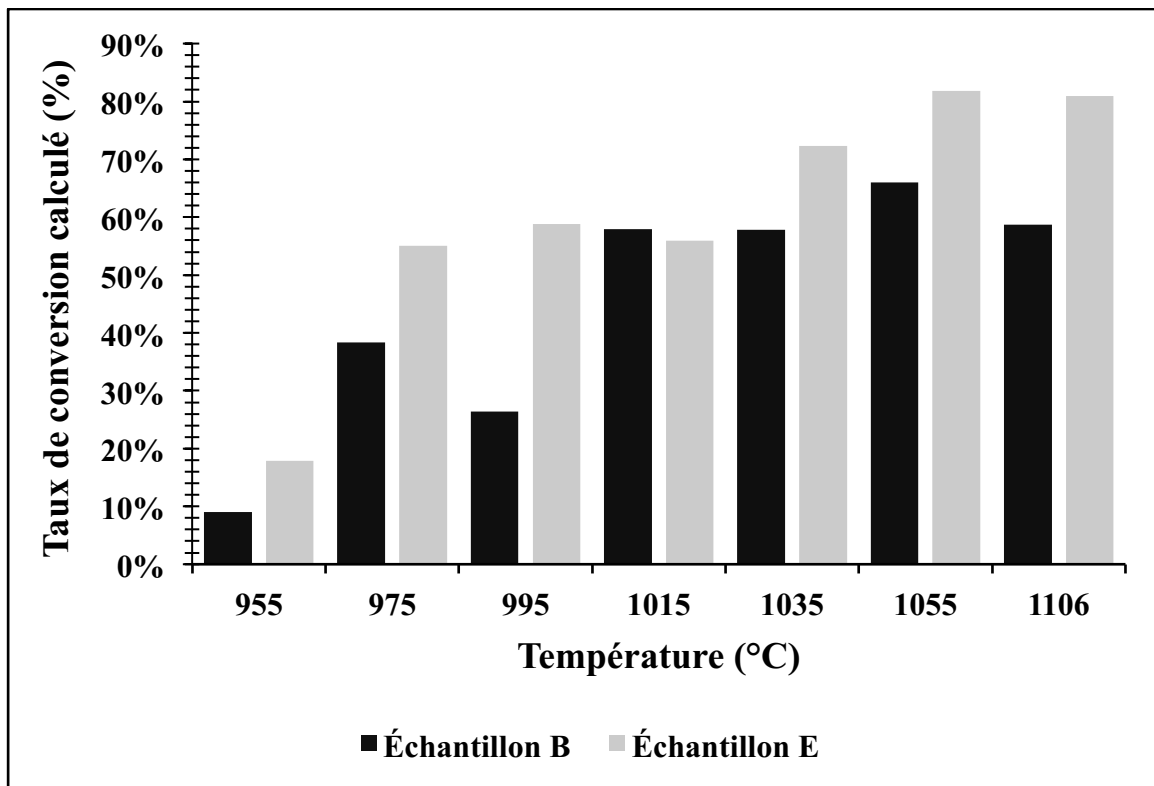


Figure 5.10 : Démonstration de l'effet de la température et de la concentration de spodumène sur la conversion des échantillons B (noir) et D (gris)

Selon les résultats obtenus, le taux de conversion semblerait être effectivement proportionnel à la température et atteint une conversion optimale au traitement à 1055 °C. Même après un traitement à 1055 °C pendant 2,5 minutes dans le four en mode stationnaire, la conversion α vers β du spodumène est incomplète. Ceci s'explique par le fait qu'en mode stationnaire la conversion n'est pas homogène, en raison d'une absence de brassage de la poudre.

Il est possible qu'une mauvaise dissipation de la chaleur dans le minerai soit la source du faible taux de conversion pour l'ensemble des essais, en raison de la faible conductivité thermique du spodumène. En effet, le spodumène est utilisé dans l'industrie de céramique comme additif dans les matériaux réfractaires en raison de sa forte résistance aux gradients de température. Cette résistance thermique du spodumène dépend largement de sa conductivité thermique, de son coefficient d'expansion, de sa résistance mécanique et de son module d'élasticité [Hevia *et al*, 2006]. Une mauvaise homogénéité est aussi en cause pour l'échantillon B : la conversion à 995 °C diminue à 26 %. Et, il en est de même pour l'échantillon D, traité à 1015 °C, où le taux de conversion diminue à 1015 °C.

Ensuite, le phénomène de vitrification a été observé durant le traitement thermique des échantillons B et D. Selon les essais, plus la concentration de Li_2O diminue dans le minerai, plus le minerai a tendance à s'agglomérer et s'adhérer sur les parois du bateau en inconel. Il semble alors que la vitrification soit due à la présence d'une impureté dans le minerai de spodumène. Ce phénomène, pour l'échantillon B, apparaît à partir de 1035 °C. Celui pour l'échantillon D, qui semble tolérer mieux les hautes températures, s'agglomère légèrement à partir de 1055 °C. Finalement, la vitrification est plus importante pour les échantillons traités à 1106 °C.

Les diffractogrammes des échantillons traités à 1106 °C ne dévoilent pas le réseau cristallin de l' α -spodumène. Or, le calcul, qui repose sur la relation entre l'intensité du pic de β de l'échantillon étudié en fonction de l'intensité du pic de β d'un échantillon pur, indique que la conversion diminue à 1106 °C. Étant donné que l'impact de la vitrification du minerai est plus important pour les échantillons traités à 1106 °C, une diminution de l'intensité du pic caractéristique du β -spodumène peut en être une conséquence. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'intensité du faisceau incident réfléchi, puisqu'il est davantage absorbé en raison du développement de structure non-cristalline dans

l'échantillon. Par conséquent, le taux de conversion calculé pourrait représenter la quantité de spodumène pouvant être extraite subséquemment lors du grillage acide (lixiviation).

Finalement, la variation de la concentration de spodumène dans le minerai semble avoir une influence sur la quantité finale de β -spodumène observée. Il semblerait que les autres transformations observées par DSC aient un impact sur le bilan énergétique du système, ce qui affecte alors la quantité de spodumène qui a pu se convertir.

(2) Effet du temps de résidence

La Figure 5.11 illustre la variation de la conversion en fonction du temps de résidence dans le four, pour l'échantillon C.

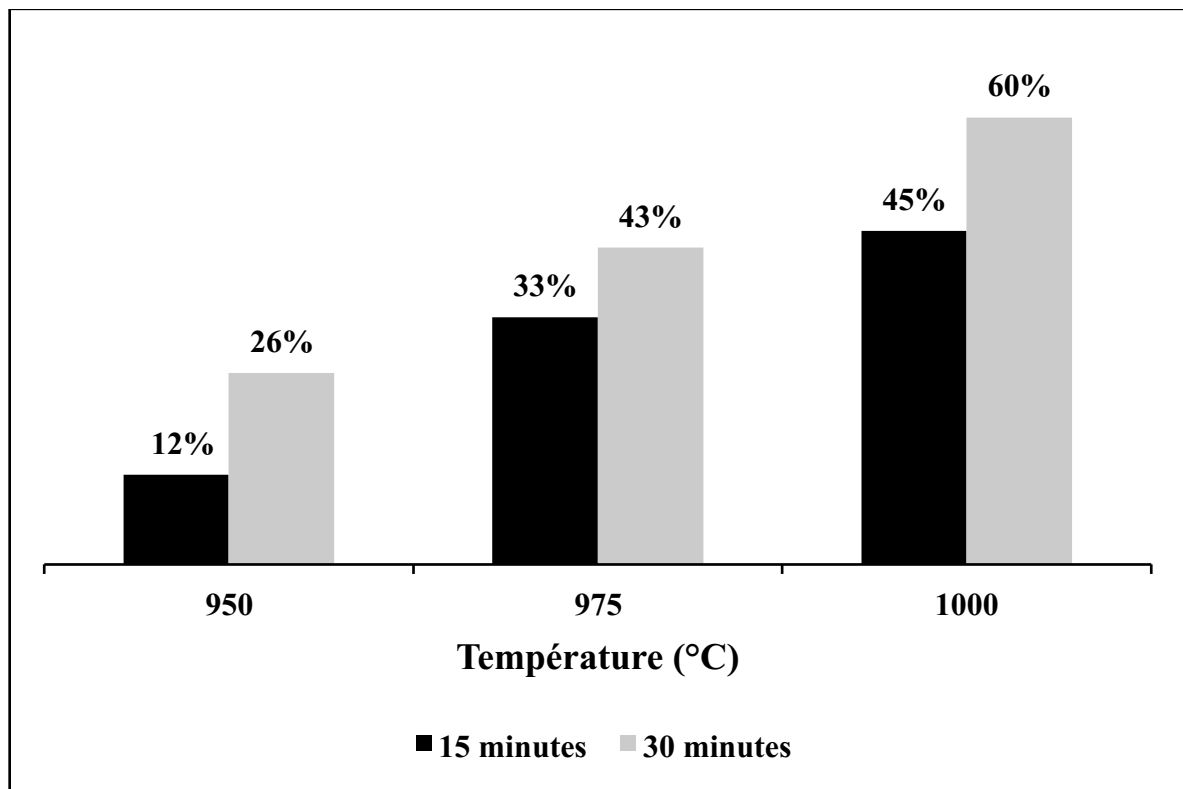


Figure 5.11 : Démonstration de l'effet du temps de résidence sur la conversion de l'échantillon C, pendant 15 minutes (noir) et 30 minutes (gris)

Selon ces essais, les résultats montrent que plus le temps de résidence augmente, plus la conversion α vers β du spodumène est importante. De plus, malgré l'apparition des pics caractéristiques du β -spodumène, la conversion demeure incomplète à 1000 °C, même après 30 minutes dans le four.

Le taux de conversion double pour le minerai traité à 950 °C, tandis qu'il varie seulement de 10 % et 15 %, respectivement, pour les autres échantillons traités à 975 °C et

1000 °C. Selon Botto *et al*, l'énergie d'activation pour la conversion α vers β du spodumène pur est si faible à partir de 950 °C que la conversion se fait quasi-instantanément [Botto *et al*, 1976b] Étant donné que l'échantillon présentement étudié est de source minérale, une température supérieure serait exigée pour arriver au seuil minimal de l'énergie d'activation de la conversion, ce qui expliquerait les résultats obtenus. De plus, avec ces résultats, il est possible de déduire que la conversion α vers β du spodumène dépend du temps de résidence dans le four, et plus particulièrement lorsqu'il est calciné à des plus faibles températures.

5.5.2 Calcination dans un four rotatif avec un tube de quartz de D_i de 2,54 cm

Le but d'utiliser le four rotatif avec un tube de quartz ayant un D_i de 2,54 cm est de procéder à un traitement thermique à différentes températures afin d'étudier le phénomène de vitrification observé en mode stationnaire et le mouvement de la poudre dans le four rotatif durant la calcination, tout en gardant une attention sur la conversion α vers β du spodumène. Ceci importe car le volume du réseau cristallin augmente de 33 % durant la conversion du spodumène. La Figure 5.12 présente la variation de la conversion en fonction de la température lors d'un traitement thermique dans un four rotatif, pour l'échantillon de 3,38 % m/m de Li_2O .

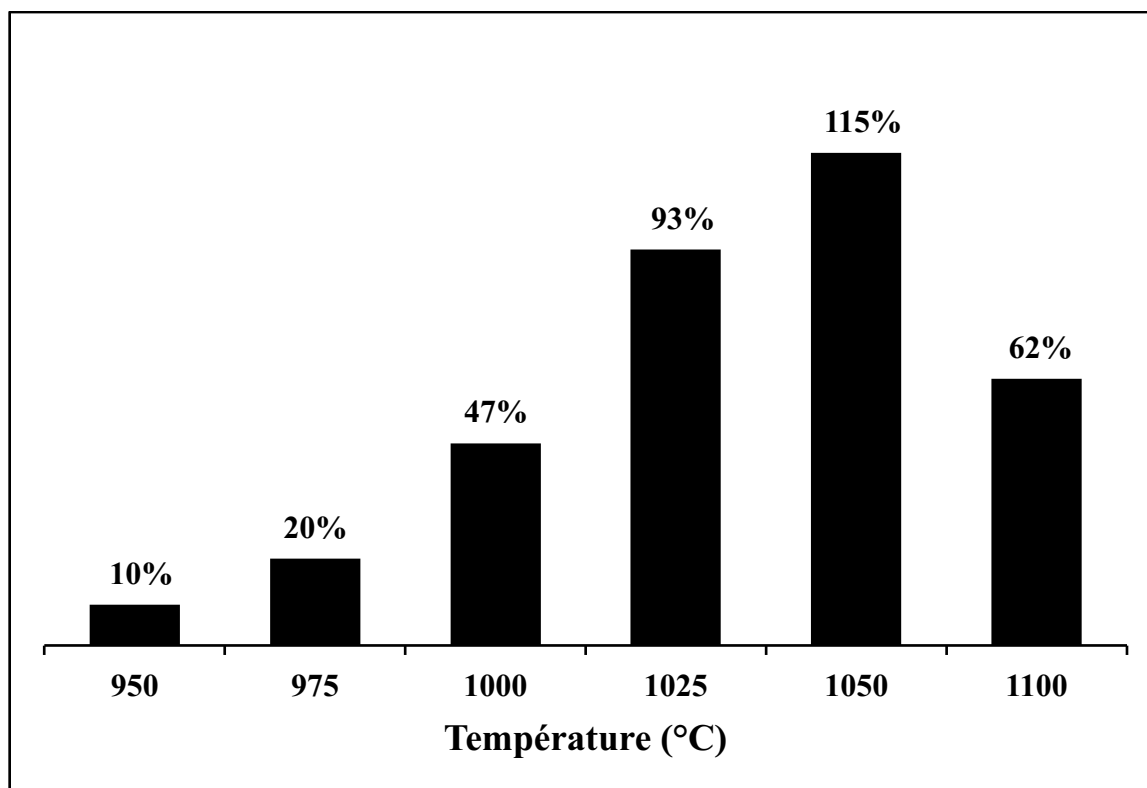


Figure 5.12 : Démonstration de l'effet de la température en mode rotatif sur la conversion de l'échantillon C

Les résultats de cet échantillon démontrent que la conversion est directement proportionnelle à la température, et que la plage de température idéale de conversion serait au minimum 1025 °C, mais inférieure à 1100 °C car le minerai commençait à s'agglomérer. La meilleure conversion a été observée après un traitement thermique de 1050 °C, avec une conversion calculée à 115 %. Le diffractogramme de cet échantillon ne dévoile aucune trace du réseau cristallin de l' α -spodumène, contrairement à l'échantillon traité à 1025 °C, où une conversion de 93 % est obtenue. Cette surestimation de la conversion peut facilement être attribuable aux erreurs expérimentales ou à une sous-estimation de l'intensité maximale calculée du premier pic caractéristique du β -spodumène pour une concentration de 3,38 % m/m Li_2O ($I_{\beta, \max}^{3,38\%}$). Il est aussi possible que le coefficient d'absorption massique ne soit pas convenablement approximé pour cet échantillon : celui avant la calcination serait sous-estimé, tandis que celui après la calcination serait surestimé. Pour réduire l'erreur de cette nature, une étude Rietveld pour compléter l'analyse DRX est nécessaire pour mieux estimer les quantités des différentes phases en pré-calcination.

Selon les essais effectués, le comportement du minéral dans le four jusqu'à 1025 °C est bien différent du comportement observé à 1050 °C et 1100 °C. Aux températures plus hautes, le minéral forme des agglomérats, et leurs grosseurs augmentent avec la température. À 1100 °C, ces agglomérats sont plus facilement friables lorsque leurs grosseurs augmentent; les agrégats plus petits ne sont donc pas facilement friables. Cependant, aux plus faibles températures, le minéral maintient une même fluidité observée dans la matière première.

Le faible pourcentage de conversion calculé pour l'échantillon traité à 1100 °C (62 %) suggère qu'il y a un lien entre le taux de conversion calculé et le phénomène de vitrification durant la calcination du minéral. D'après les derniers résultats, le pourcentage de conversion calculé semblerait indiquer le pourcentage de lithium pouvant être extrait du minéral. Cependant, cette conjecture nécessite une étude complète sur la lixiviation du β -spodumène et ne fait pas partie de l'envergure de cette étude.

Finalement, ces résultats semblent indiquer que le phénomène de vitrification est indépendant du temps et que le phénomène se produit instantanément, ce qui est le cas lors d'une réaction eutectique.

Après, sur les échantillons traités à 950 °C, 1025 °C, 1050 °C et 1100 °C, une analyse DSC a été faite afin de faire une caractérisation complète post-calcination sur les transformations résiduelles dans le minéral. La Figure 5.13 illustre le flux thermique des échantillons calcinés à 950 °C, 1025 °C, 1050 °C et 1100 °C, ainsi que le flux thermique de la matière première avant calcination. Les disproportions entre les échantillons calcinés se retrouvent au niveau de l'énergie requise pour la conversion α vers β du spodumène, ainsi que celle de la réaction eutectique causant le phénomène de vitrification.

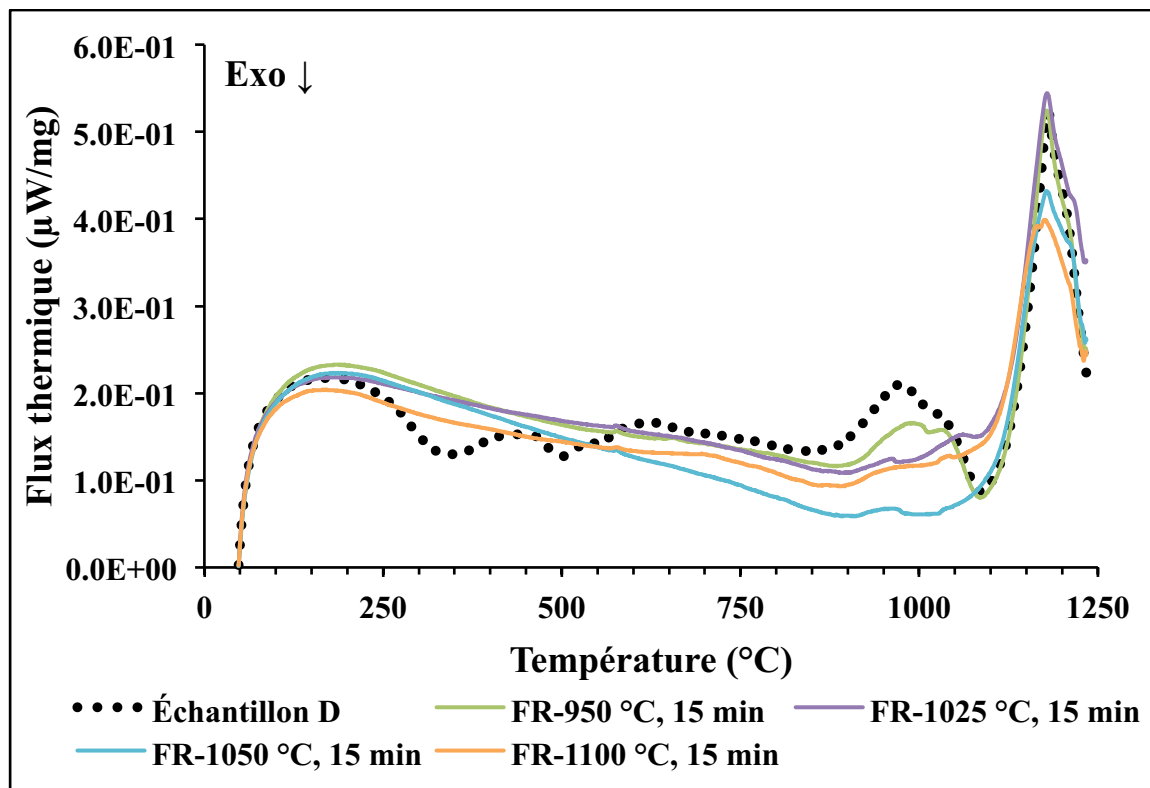


Figure 5.13 : Courbe de DSC de quatre échantillons calcinés dans le four rotatif (950 °C en vert, 1025 °C en violet, 1050 °C en bleu, 1100 °C en orange) pendant 15 minutes, par rapport à l'échantillon D (pointillés noirs), sous atmosphère d'air jusqu'à 1250 °C

Tout d'abord, selon les résultats de la DSC, la différence entre un échantillon calciné et celui de la matière première est l'absence de toutes transitions avant 750 °C. Donc, ces transformations sont permanentes dans le minéral.

Ensuite, les échantillons traités à 950 °C et 1025 °C présentent encore une conversion α vers β de spodumène dans les alentours de 1000 °C. Mais, l'énergie absorbée est moindre lorsque la température de calcination est plus importante. Ceci implique qu'il reste encore de l' α -spodumène dans le minéral, et ceci confirme donc les résultats obtenus de l'analyse DRX.

En ce qui concerne les échantillons traités à 1050 °C et 1100 °C, le flux thermique enregistré ne présente pas de transformation qui pourrait être associée à la conversion α vers β du spodumène. La conversion semble, effectivement, être complète dans ces échantillons. Ceci confirme les résultats de conversion calculés à partir des données de DRX.

Une particularité se manifeste dans les courbes obtenues, dans la région de la liquéfaction (dernière transition endothermique). Dans chacun des cas, elle débute dans les alentours de 1130°C. Mais, l'intensité maximale des courbes semble être inversement proportionnelle à la température de calcination. En effet, le flux thermique enregistré pour les échantillons traités à 950 °C et 1025 °C démontrent qu'un même apport en énergie est requis pour le changement de phase et que leurs courbes sont parfaitement superposables dans cette région. Les courbes de DSC présentant les échantillons traités à 1050 °C et 1100 °C présentent non seulement des flux de chaleur moins importants, mais leurs intensités respectives semblent être inférieures aux autres échantillons. Sachant que les manipulations en laboratoire et les résultats de DRX et de DSC suggèrent que la vitrification débute vers 1050 °C et qu'elle est partielle, même pour l'échantillon traité à 1100 °C. Il peut donc être conclu que le phénomène de vitrification serait irréversible dans le minéral calciné.

Une autre observation intéressante est la disposition de la courbe de DSC de l'échantillon calciné à 1100 °C est très similaire à celle obtenue pour le feldspar qui est présenté à la Figure 4.11 du chapitre 4. Cependant, avec la présence de β -spodumène, peu importe la quantité à vitrifier, la liquéfaction débute à la même température, soit dans les environs de 1080 °C, et l'énergie absorbée semblerait être proportionnelle à la quantité d'impureté présente dans le minéral.

5.6 Conclusion

Cette étude a permis une meilleure compréhension des phénomènes thermiques qui affectent les changements de phase et la conversion de l' α -spodumène en β -spodumène. De plus, il a été possible de mettre en pratique non seulement les analyses par DRX et DSC, mais aussi le calcul pour quantifier le β -spodumène à partir des diffractogrammes et de la loi de Beer-Lambert.

Pour commencer, les analyses DRX ont permis d'identifier la présence de certaines structures cristallines. Malgré que certains composés ne soient pas détectables par DRX (signal faible, structures amorphes) ou que leurs structures ne soient pas enregistrées dans les banques de donnée (c'est le cas pour les phases intermédiaires), ils peuvent quand même avoir un impact sur le traitement thermique. La présence de spodumène, quartz,

albite et microcline ont été identifiés dans certains des échantillons, mais des espèces de la famille des micas, amphiboles et chlorites y sont aussi présentes.

L'étude du changement de phase, quant à elle, a donné lumière sur deux phénomènes importants. Tout d'abord, un point eutectique, dans les environs de 930 °C à 980 °C, a lieu dans le minerai avant la conversion du spodumène, et sa température a un impact sur celle de la conversion du spodumène. La température eutectique varie dans chacun des lots analysés en raison de l'association physique entre les différentes phases en cause. Ensuite, l'analyse par DSC présente une transition très endothermique et dévoile qu'une liquéfaction du matériel se produit après la conversion du spodumène. Cette transition finale atteint un pic dans les alentours de 1150 °C à 1200 °C, tout dépendamment du matériel analysé. Cependant, l'intensité est proportionnelle à la quantité d'impureté dans le matériel, puisqu'une légère transition est enregistrée pour l'échantillon E.

Puis, les analyses DSC post-calcination montrent que le phénomène de vitrification est irréversible dans le matériel, et que l'énergie absorbée est proportionnelle à la transformation finale. De plus, les courbes de DSC des échantillons calcinés ont permis de confirmer que la conversion est incomplète pour les matériaux traités à 950 °C et 1025 °C, mais qu'elle est effectivement complète pour ceux traités à 1050 °C et 1100 °C.

La méthode de calcul développée à partir de la loi de Beer-Lambert et des données de DRX a permis d'estimer la quantité de β -spodumène. Le seul désavantage de cette méthode est que le phénomène de vitrification semblerait interférer dans le calcul du taux de conversion, en raison de la dilution du signal que cela crée. Par conséquent, la méthode de calcul indique la quantité de β -spodumène disponible, mais une étude de lixiviation post-calcination est nécessaire pour confirmer ceci.

Les résultats de la conversion α vers β du spodumène indiquent qu'elle augmente avec la température du traitement thermique, peu importe le mode de traitement (stationnaire et rotatif). En mode stationnaire, la conversion ne semble pas être complète dans le minerai, même lorsque le minerai est traité à 1106 °C. Ceci est dû au faible temps de résidence, mais aussi au manque d'homogénéité du minerai et à la mauvaise dissipation de la chaleur dans le minerai. L'intensité du premier pic important du β -spodumène diminue pour les essais effectués à 1106 °C, en raison de la dilution du signal causé par la vitrification partielle du minerai.

Malgré que la conversion demeure incomplète après un traitement thermique dans un four stationnaire pendant 30 minutes à 1000 °C, le traitement de l'échantillon C a montré que le minerai possède une certaine dépendance au temps de résidence dans le four, et plus particulièrement lorsqu'il est soumis à des plus faibles températures.

En ce qui concerne le traitement thermique dans le four rotatif, il a été possible de mieux comprendre l'impact du phénomène de vitrification lorsque le minerai est en mouvement. La grosseur des agglomérats augmentait avec la température : les plus gros étaient facilement friables, contrairement au plus petit. Ce phénomène augmentait avec la température, mais semblait être négligeable par rapport au temps de résidence. Une conjecture est que le phénomène vitrification agisse de façon instantanée puisqu'il s'agit d'une réaction eutectique entre l'albite et le quartz. Finalement, la plage de température idéale pour obtenir une conversion α vers β du spodumène optimale dépend du minerai étudié, mais semblait varier dans les alentours de 1050 °C.

CHAPITRE 6 - MINERAI DE SPODUMÈNE

Dans le chapitre 4, l'étude sur la pegmatite de spodumène a présenté la DRX comme méthode de caractérisation pour identifier les phases solides. Ensuite, la DSC était une méthode permettant de dévoiler les changements de phases dans la pegmatite de spodumène. Puis, l'étude thermodynamique a permis de cibler certaines phases responsables de la liquéfaction dans un échantillon calciné.

Il existe d'autres impuretés qui ne proviennent pas nécessairement de la pegmatite, mais qui proviennent d'autres sources, comme la granodiorite et le basalte. Comme il a été mentionné précédemment, la pegmatite contient principalement du quartz et différents aluminosilicates dans sa matrice, comme le feldspar et le mica, et elles peuvent être retirées par plusieurs unités de flottation. La granodiorite, similairement à la pegmatite, est une roche intrusive ignée et contient des quantités importantes de quartz, plagioclase feldspar, et des plus petites quantités de microcline. Le plagioclase est en fait une combinaison d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), et son réseau cristallin possède aussi des sites de substitutions pour les ions de sodium et de calcium. Ce même genre de phénomène a aussi été observé dans le chapitre 4, pour les ions de sodium et potassium, respectivement, pour l'albite et le microcline. Puis, la granodiorite peut aussi contenir du hornblende, qui est une combinaison de biotite et amphibole, de la muscovite et du mica. En dernier lieu, le basalte une roche extrusive ignée qui contient de faibles concentrations de quartz, mais peut être riche en fer et magnésium. Sa matrice peut aussi être composée de plagioclase et d'amphibole.

Dans le chapitre 5, les études préliminaires ont permis de mettre en pratique les méthodes de caractérisation sur un minerai de spodumène avant la calcination, et d'étudier l'influence des conditions opératoires du traitement thermique sur la conversion α vers β du spodumène. Pour procéder ainsi, la conversion α vers β a été quantifiée selon une méthode développée à partir de la loi de Beer-Lambert.

Dans ce chapitre, l'étude de la conversion α vers β de spodumène dans un minerai de source industrielle est complétée dans un four rotatif d'échelle laboratoire, muni d'un tube d'Inconel ayant un diamètre interne de 6,70 cm.

6.1 Préparation des échantillons

Le minerai fourni par le partenaire industriel, échantillon F, était déjà moulu en une fine poudre ayant une taille moyenne de 200 μm . Aussi, l'échantillon A, concentré à 1,41 % m/m Li_2O et préalablement introduit au chapitre 4, a aussi été utilisé dans ce chapitre pour son traitement thermique. Différents échantillons de calibration de pegmatite de haut grade (PH), de granodiorite (GN) et de basalte (BL) ont aussi été fournis pour voir leurs impacts sur les analyses DRX et DSC. La Figure 6.1 présente les trois échantillons de calibration utilisés dans ce chapitre.



Figure 6.1 : Échantillons de calibration PH (gauche), GN (centre) et BL (droite)

La Figure 6.1 présente les échantillons de calibration une fois broyée. Cette étape respecte ce qui a été proposé au chapitre 3, afin de procéder aux analyses DRX et DSC. L'échantillon de calibration PH est opaque et il possède un teint blanc; l'échantillon de calibration GN est aussi opaque, mais d'un teint gris verdâtre; l'échantillon de calibration BL est opaque et il détient une couleur plus foncée que PH et GN, soit un gris sombre.

6.2 Quantification de la conversion

La quantification de la conversion se poursuit dans ce chapitre, afin de comprendre l'effet des conditions opératoires sur le taux de conversion α vers β du spodumène. Elle se fait à partir de la loi de Beer-Lambert et met en relation la fraction massique du β -spodumène dans le minerai. Le calcul dépend des coefficients d'absorption massique du minerai à l'entrée du four et à la sortie du four, ainsi qu'à l'intensité du premier pic caractéristique du β -spodumène dans l'échantillon. Cependant, pour faciliter les calculs, les coefficients d'absorption massique sont calculés seulement à partir des phases de la pegmatite de spodumène, identifiées par DRX.

6.3 Procédure expérimentale

Les différentes méthodes de caractérisations, présentées au chapitre 3, permettent de déterminer la composition élémentaire (ICP-MS), les phases présentes (DRX) et le comportement thermique du minerai de spodumène (DSC). Ces analyses sont complétées sur des échantillons pré-calcinés des échantillons F et des échantillons de calibration de basalte (BL), granodiorite (GN) et pegmatite de spodumène de haut grade (PH).

La prochaine étape est de calciner différents échantillons du minerai de spodumène provenant des échantillons A et F. Le four rotatif muni d'un tube d'Inconel ayant un diamètre interne de 6,70 cm est utilisé pour la calcination.

La Figure 6.2 résume les conditions opératoires à étudier lors de la conversion α vers β du spodumène dans un minerai de source industrielle.

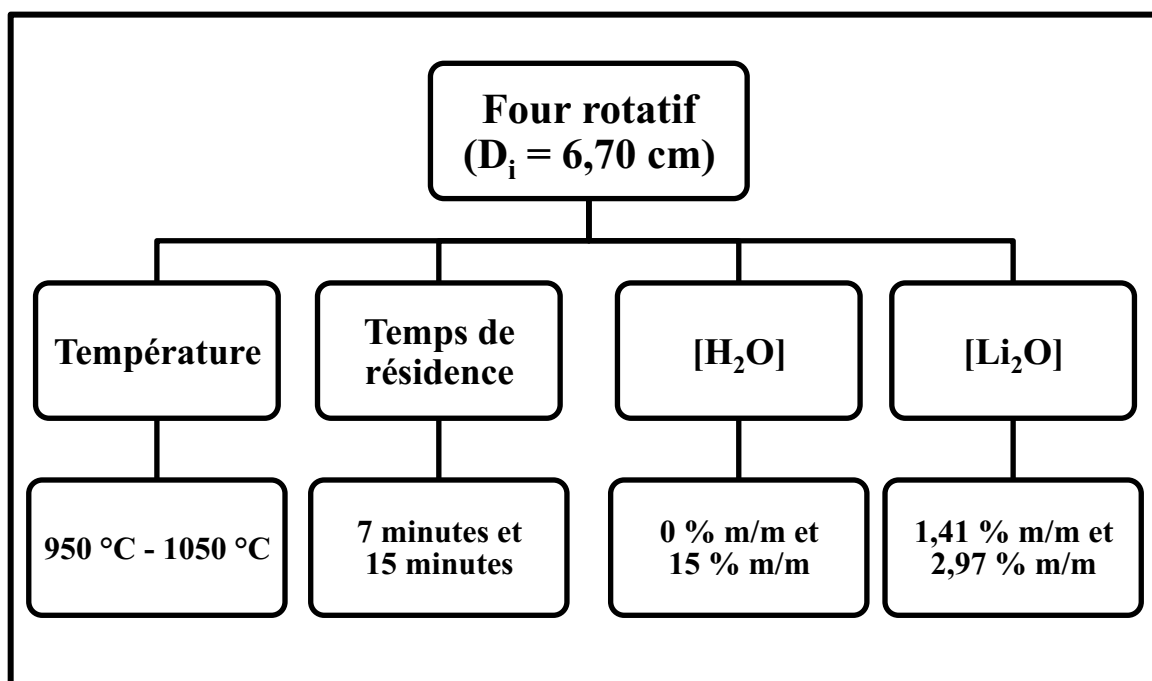


Figure 6.2 : Conditions opératoires à étudier sur la conversion α vers β du spodumène

Dans un premier cas, la température est évaluée entre 950 °C et 1100 °C, pour un temps de résidence de 15 minutes, à des incréments de 50 °C. Le but est de déterminer son impact sur la conversion du spodumène, ainsi que sur la formation d'agglomérats dans le four.

Puis, le temps de résidence dans le four rotatif est étudié afin de comprendre l'impact d'un temps de résidence plus court dans le four rotatif, à 7 minutes, sur la

conversion de spodumène et la formation d'agglomérats. Pour diminuer le temps de résidence dans le four rotatif, la vitesse rotationnelle du tube est accélérée et la pente du four est augmentée.

Ensuite, la variation du taux d'humidité dans le minerai calciné est aussi analysée. Cet échantillon a été préparé en rajoutant 15 pourcent massique d'eau (% m/m H₂O) dans le minerai déjà sec par son passage dans l'étuve. Ce mélange a été préparé 24 heures précédant la calcination à 1035 °C et 15 minutes de temps de résidence dans le four.

Finalement, l'effet de la concentration de spodumène est investigué en comparant le minerai de spodumène calciné à 1050 °C pendant 15 minutes à un faible concentré de pegmatite de spodumène. Le but est de comprendre la formation des agglomérats, qui se produit à températures élevées et semble être en lien avec les composés qui diluent la concentration de spodumène.

Le Tableau 6.1 présente les essais complétés dans le four rotatif pour un D_i de 6,70 cm. Seule l'analyse par DRX est complétée sur ces échantillons après chacun de leur traitement thermique. Les échantillons sont regroupés selon leurs sources et ils sont identifiés par leurs concentrations d'oxyde de lithium (mesurée par ICP-MS).

Tableau 6.1 : Échantillons calcinés dans le four rotatif ayant un D_i de 6,70 cm

Essais	[Li ₂ O] (% m/m)	Température (°C)	Temps (min)	[H ₂ O] (% m/m)
29	2,97	950	15	0
30	2,97	985	15	0
31	2,97	1000	15	0
32	2,97	1035	15	0
33	2,97	1035	15	15
34	2,97	1050	15	0
35	1,41	1050	15	0
36	2,97	1050	7	0
37	2,97	1100	7	0

6.4 Résultats de la caractérisation

6.4.1 Étude de la composition élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire, obtenus par ICP-MS, sont présentés au Tableau 6.2. Précédant la flottation, la concentration de lithium dans la pegmatite de haut

grade (PH) est relativement haute, atteignant une concentration de 4,49 % m/m Li_2O , ce qui fait de cette pegmatite une riche source en spodumène. La granodiorite (GN) et le basalte (BL) contiennent de très basse quantité d'oxyde de lithium, respectivement, de 0,32 % m/m et 0,07 % m/m. Contrairement au basalte, des hautes concentrations d'alumine (Al_2O_3) sont présents dans la pegmatite de haut grade et la granodiorite, mais ceci n'est pas surprenant vu la nature des composés, généralement des aluminosilicates. La granodiorite montre des concentrations plus importantes en magnésium, fer, calcium et potassium. Le basalte contient des niveaux plus importants en magnésium, calcium et fer. Avec une concentration de 2,97 % m/m Li_2O , l'échantillon F, étant un minéral de spodumène, contient une concentration appropriée de lithium, malgré qu'elle soit obtenue après le procédé de flottation. Des concentrations plus élevées de fer ont aussi été mesurées dans le minéral de spodumène. Malgré que les données ne soient pas disponibles, les concentrations de Al_2O_3 sont comparables à celles obtenus pour les autres minerais de spodumène présentés au chapitre 5, donc il est possible que les concentrations de SiO_2 soient de même. Ces résultats sont utiles afin de restreindre l'identification des microstructures présentes dans un minéral, ce qui est aussi bénéfique pour comprendre les résultats du comportement thermique des analyses DSC.

Tableau 6.2 : Résultats de l'analyse élémentaire pour l'échantillon F et les échantillons de calibration BL, GN et PH par ICP-MS

Oxydes	[F] (% m/m)	[BL] (% m/m)	[GN] (% m/m)	[PH] (% m/m)
Li_2O	2,97	0,07	0,32	4,49
K_2O	1,76	0,55	2,39	0,56
CaO	2,93	12,89	3,53	0,14
Fe_2O_3	4,25	10,93	3,56	0,88
MgO	1,88	14,17	14,17	0,02
MnO	0,33	0,20	0,20	0,14

6.4.2 Étude des phases

Pour l'interprétation des diffractogrammes de composés minéralogiques, comme ceux de la granodiorite et du basalte, les phases ont été choisies en fonction de trois critères :

- ♦ L'analyse élémentaire

- ◆ Les niveaux d'intensité relative correspondant
- ◆ Selon la familles minéralogique de l'échantillon

Le troisième point mentionné est un facteur important en raison de la complexité minéralogique des phases qui peuvent être très similaires les unes des autres. En effet, comme la pegmatite, la granodiorite et le basalte peuvent avoir plusieurs phases intermédiaires qui existent dans la nature, mais leurs structures n'ont toujours pas été identifiées. De plus, pour une famille spécifique, il devient difficile de distinguer entre certains diffractogrammes, en raison des sites de substitutions, comme pour le cas des feldspars, qui peuvent avoir une gamme de réseaux cristallins associée à son nom. Par conséquent, les microstructures cristallines ne peuvent être déterminées sur la base d'identifier des réseaux simples, mais sur la présence de ces phases et d'autres phases analogues à la même famille aussi.

(1) Échantillon F : concentré à 2,97 % m/m de Li_2O

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon F est présentée à la Figure 6.3.

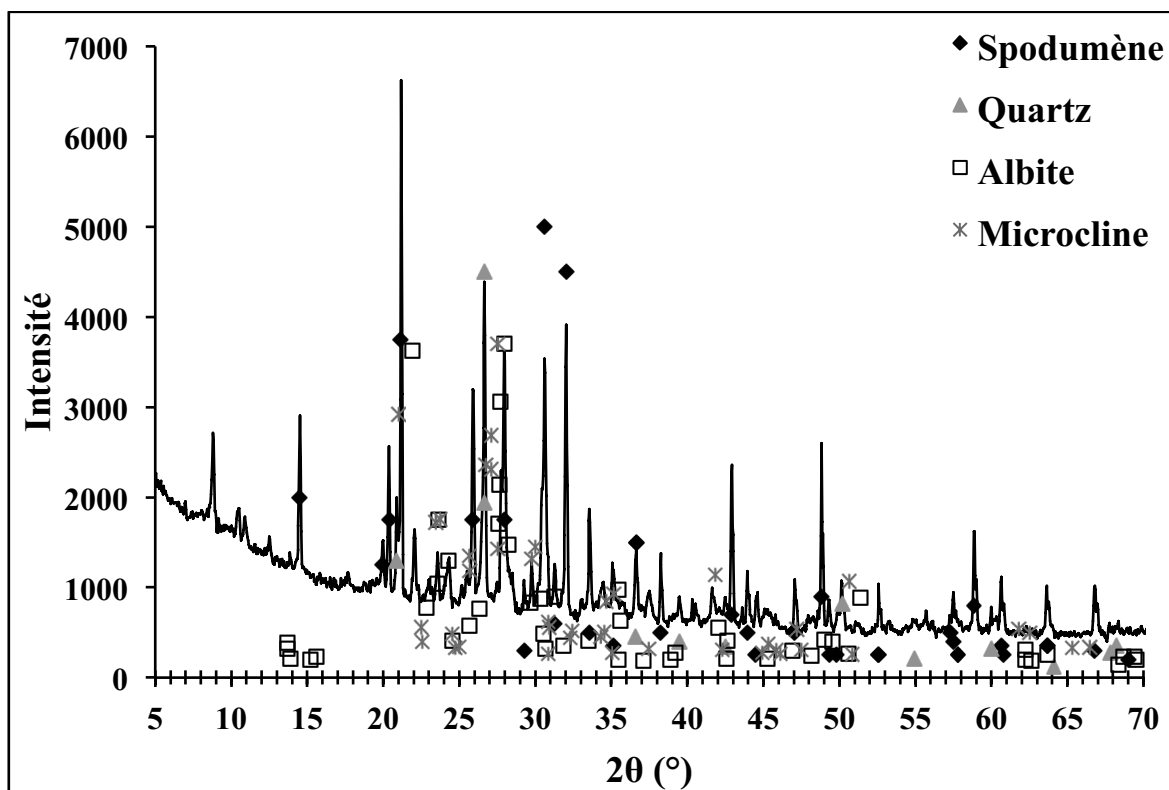


Figure 6.3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon F à pression atmosphérique

La caractérisation du minéral avant le traitement thermique provenant de cet échantillon indique la présence de quartz, albite, spodumène et microcline. De plus, il semblerait y avoir des composés appartenant à la famille des micas et des amphiboles. Tous ces composés identifiés appartiennent en partie à la pegmatite de spodumène, à la granodiorite et au basalte. Par conséquent, il semblerait que ce minéral de spodumène (échantillon F) soit un mélange de toutes ces roches.

(2) Échantillon de calibration BL

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration du basalte est présentée à la Figure 6.4.

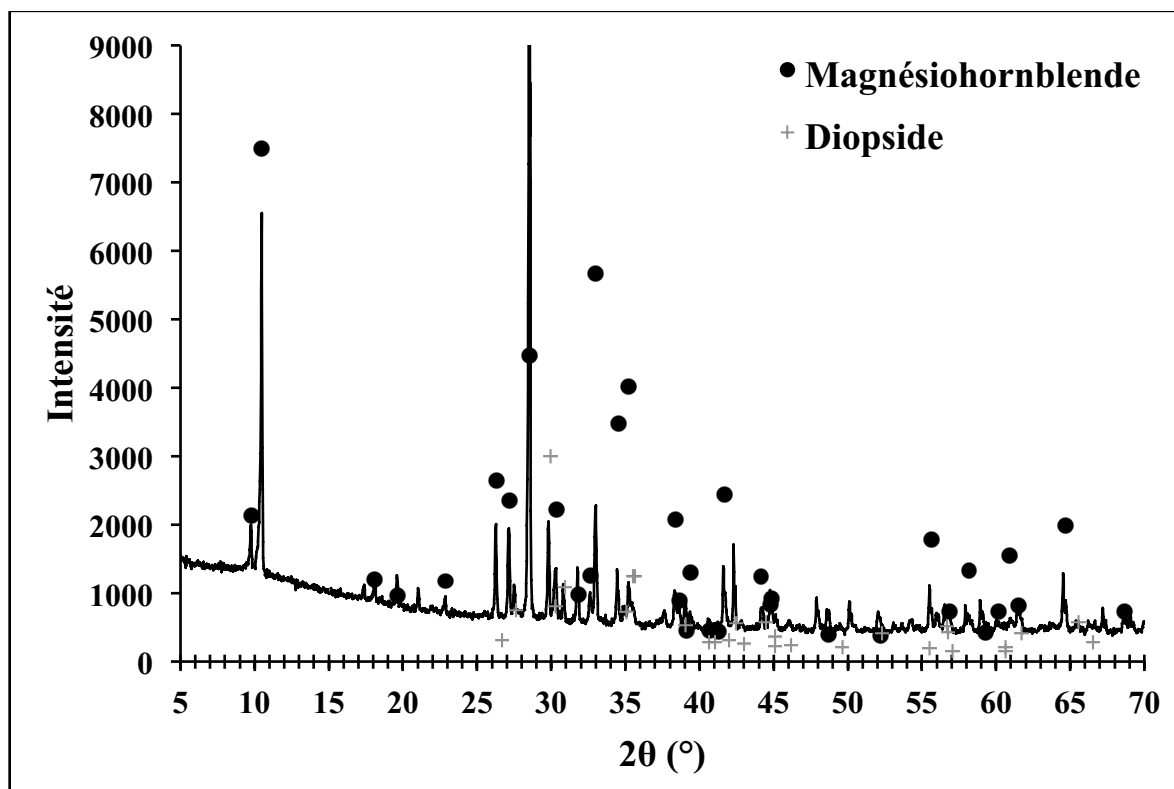


Figure 6.4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration BL à pression atmosphérique

Cet échantillon de basalte comprend du magnésiohornblende ($\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Al}, \text{Fe}^{+3}]_{\text{Si}_7}\text{AlO}_{22}[\text{OH}]_2$), qui est en fait une phase commune dans la famille des amphiboles. Il contient aussi des faibles réflexions de diopside ($\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$), un minéral du groupe des clinopyroxènes, qui est normalement apparentés aux amphiboles. Les amphiboles sont habituellement associées à une forte concentration de fer et de magnésium, tel est le cas dans cet échantillon.

(3) Échantillon de calibration GN

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration de la granodiorite est présentée à la Figure 6.5.

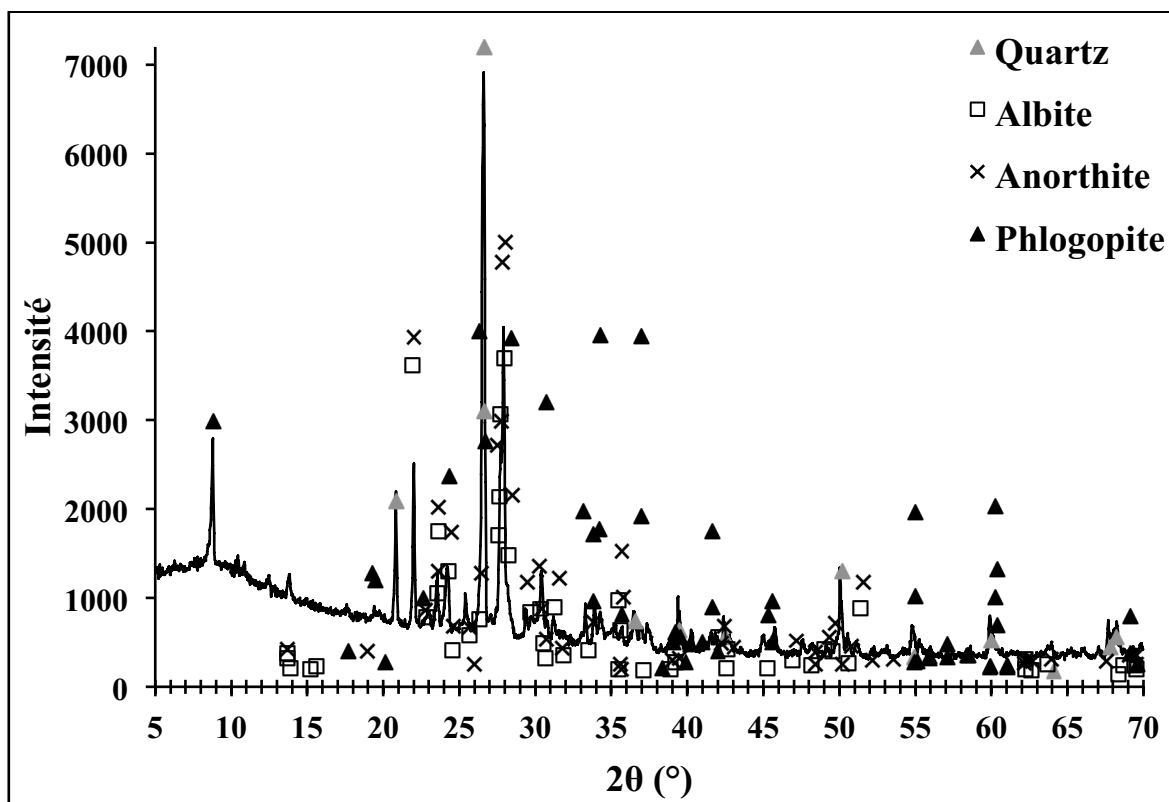


Figure 6.5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration GN à pression atmosphérique

L'échantillon de granodiorite est principalement composé de quartz (SiO_2), d'albite et d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et une phase appartenant à la famille des micas nommé la phlogopite ($\text{K}[\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}][\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$).

(4) Échantillon de calibration PH

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration de la pegmatite de spodumène de haut grade est présentée à la Figure 6.6.

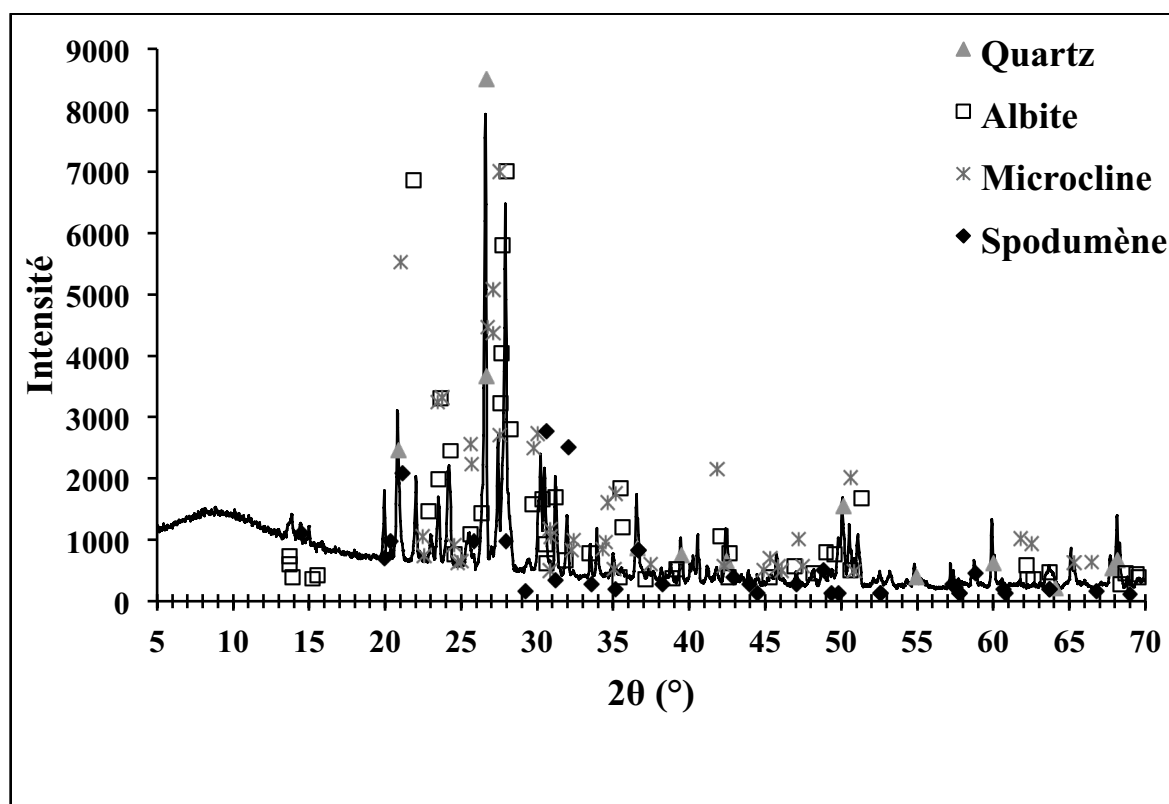


Figure 6.6 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de calibration PH à pression atmosphérique

Finalement, l'analyse DRX de la pegmatite de haut grade confirme la présence de quartz, d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), de microcline (KAlSi_3O_8) et de spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Il n'y a pas d'autres sources de lithium, donc cet échantillon contient 55,9 pourcent massique de spodumène. Malgré la faible concentration de potassium dans la pegmatite de haut grade, la structure microcristalline du microcline a quand même pu être identifiée. En effet, il est possible qu'un mélange solide existe entre l'albite et le microcline, ce qui favoriser l'identification du microcline. Toutes les réflexions dans ce diffractogramme sont identifiées par les données de ces quatre composés.

6.4.3 Étude des changements de phase

Les différents changements de phase sont observés dans la courbe de DSC obtenue pour l'échantillon F. Dans le cas de ces échantillons, tous se sont liquéfiés à la fin du cycle thermique.

(1) Échantillon F : concentré à 2,97 % m/m Li_2O

La courbe de DSC, pour l'échantillon F, présente des transitions similaires à l'échantillon B et elle est présentée à la Figure 6.7.

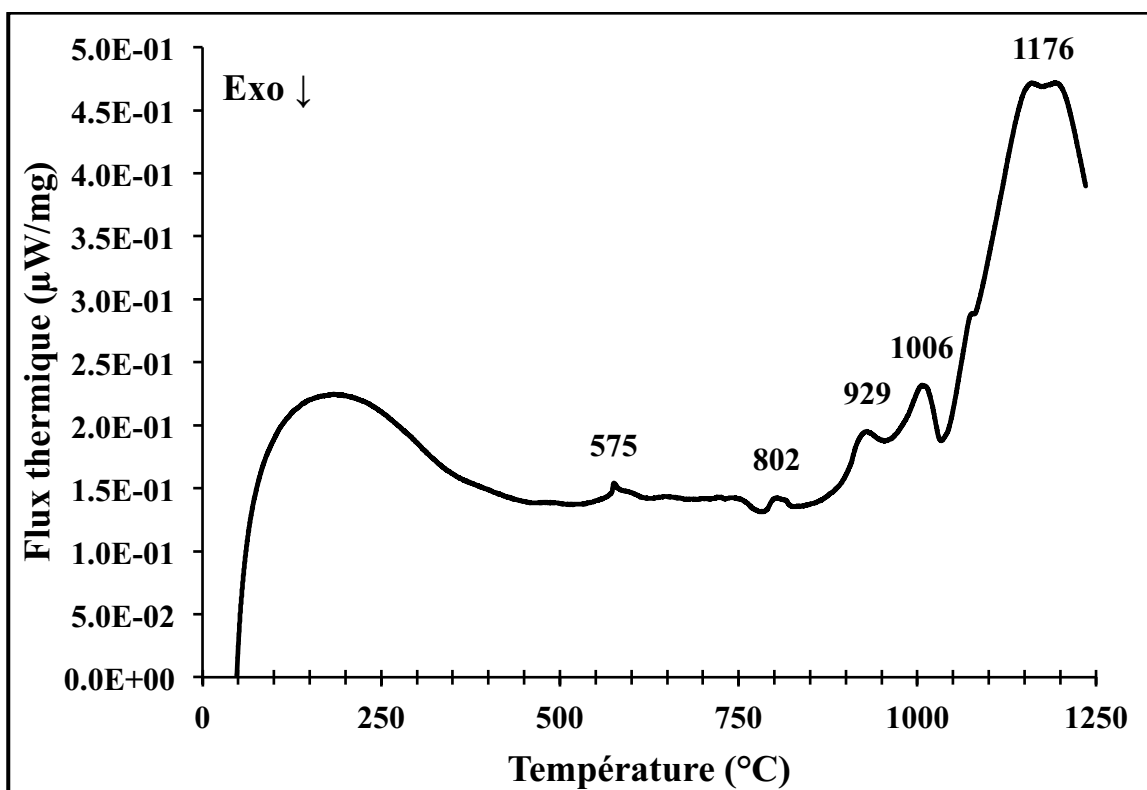


Figure 6.7 : Courbe de DSC de l'échantillon F sous une atmosphère d'air jusqu'à 1250 $^{\circ}\text{C}$

Tout d'abord, la première transformation mesurée est celle du *low-quartz* au *high-quartz*, à 575 $^{\circ}\text{C}$. Ensuite, il y a des perturbations dans la matière dans les alentours de 800 $^{\circ}\text{C}$. Ce phénomène ne semble pas être en lien avec la pegmatite, mais bien avec une autre phase d'impureté. Puis, une transformation endothermique se produit à 929 $^{\circ}\text{C}$, juste avant la conversion α vers β du spodumène (1006 $^{\circ}\text{C}$). Ce comportement se rapproche beaucoup de celui du lot B, mais l'énergie absorbée est moindre que celle pour la conversion du spodumène. Et finalement, le phénomène de liquéfaction est confirmé par DSC avec une importante transition endothermique. Dans le cas de cet échantillon, il

semblerait que la liquéfaction se fait par étape, ce qui explique un sommet plus élargi et deux pics pour une plage de température dans les environs de 1176 °C.

6.5 Taux de conversion et traitement thermique

Pour chacun des essais, le calcul du taux de conversion a été complété à partir des données de DRX pour le β -spodumène et l'équation 3.9. En pratique, la lixiviation après la calcination est pratiquée pour extraire le lithium et indique convenablement sur la quantité d' α -spodumène s'étant convertie en β -spodumène. Cependant, ce processus est coûteux puisqu'il exige des quantités importantes de H_2SO_4 et une analyse élémentaire, nécessitant un calibrage fréquent de l'appareil, du lixiviat, du raffinat et du résidu, pour tenir en compte de toute la quantité de lithium. De plus, les résultats du chapitre 5 montrent que le calcul du taux de conversion est faisable à partir des analyses DRX et est très rapide.

Le but du traitement thermique dans ce four rotatif (avec un D_i de 6,70 cm) est d'étudier l'impact de plusieurs paramètres opératoires et de vérifier les résultats observés dans la courbe de DSC de l'échantillon F. Aussi, avec un four rotatif à plus grande capacité, il est possible de mieux apercevoir la formation d'agglomérats durant le traitement thermique, puisque la liquéfaction de l'échantillon F débute vers 1050 °C.

6.5.1 Effet de la température

La Figure 6.8 présente la variation du taux de conversion en fonction de la température pour l'échantillon F, concentré à 2,97 % m/m Li_2O , pour les essais 29 à 32 et 34.

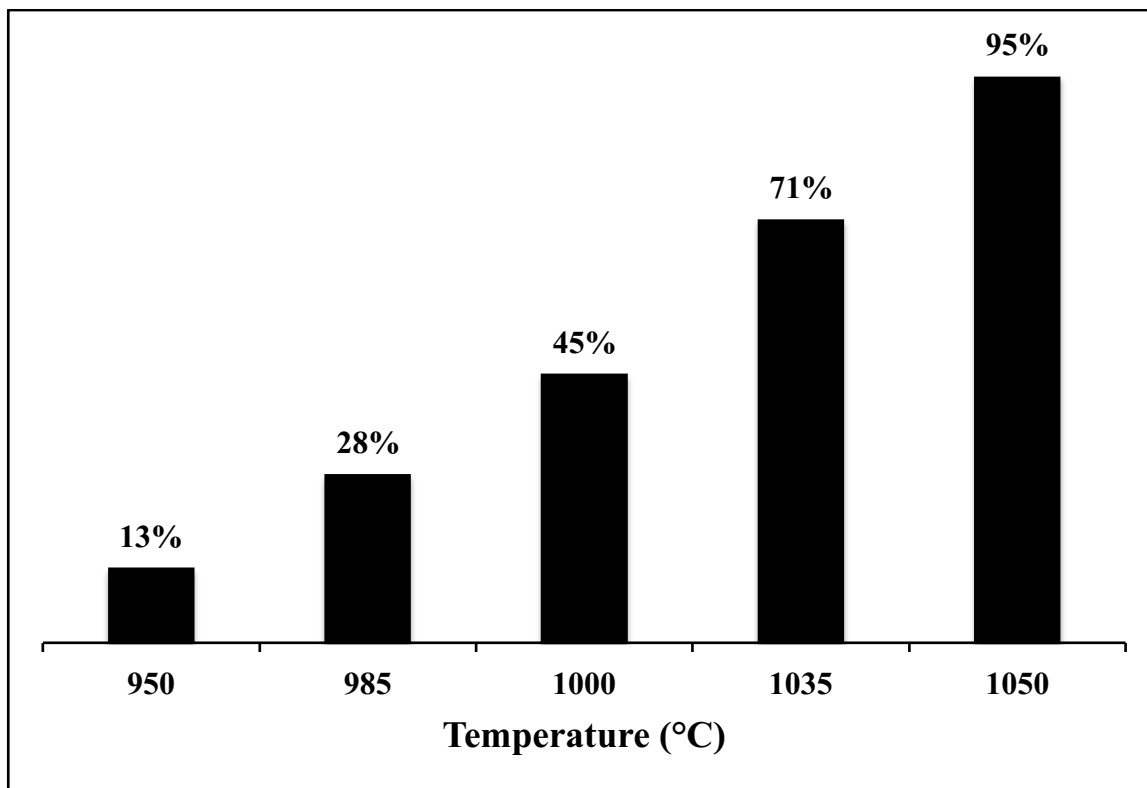


Figure 6.8 : Démonstration de l'effet de la température sur la conversion de l'échantillon de 2,97 % m/m Li_2O

À la suite d'un traitement thermique de 15 minutes sur le minerai de spodumène, la conversion α vers β du spodumène est proportionnelle à la température et elle atteint une conversion maximale à 1050 °C. Selon les données de DRX, il reste encore un faible signal d' α -spodumène dans le minerai traité à 1050 °C, qui résulte en une conversion de 95 % de β -spodumène. La formation d'agglomérat augmente aussi en fonction de la température. Ce phénomène, causé par la liquéfaction partielle du matériel traité, était problématique à 1050 °C, en raison du dépôt qui se formait sur la paroi interne du tube d'Inconel. Par conséquent, ceci diminue le passage pour le reste du matériel traversant le four. Aussi, ce phénomène résulte en l'émergence d'agglomérats à la sortie du four. Diminuer la température de calcination serait une solution, afin d'éviter les complications associées à ce phénomène. Cependant, baisser de température à 1035 °C, par exemple, induit une perte de conversion de 24 %, ce qui est coûteux et très indésirable pour un procédé industriel. Il a été établi précédemment que la conversion du spodumène est quasi-instantanée lorsque la température de calcination est supérieure à 950 °C. Pour éviter l'agglomération, il serait envisageable d'étudier l'effet du temps de résidence dans le four pour valider cette solution.

6.5.2 Effet du temps de résidence

Les essais 34, 36 et 37 sont illustrés à la Figure 6.9, pour présenter la variation de la conversion en fonction du temps de résidence dans le four, de l'échantillon de 2,97 % m/m Li_2O .

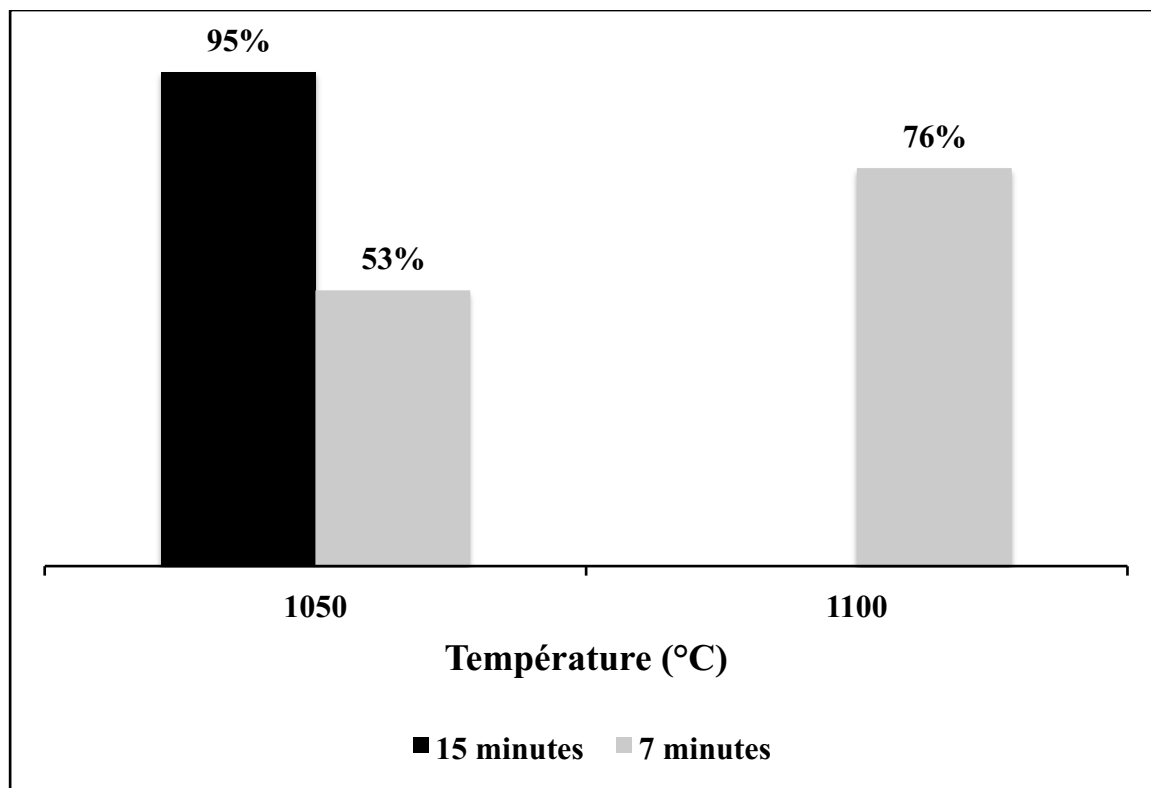


Figure 6.9 : Démonstration de l'effet du temps de résidence sur la conversion de l'échantillon concentré de 2,97 % m/m Li_2O , pendant 7 minutes (noir) et 15 minutes (gris)

La calcination du minerai de spodumène à 1050 °C et 1100 °C, pour un temps de résidence de sept minutes, montre des résultats intéressants. Tout d'abord, le minerai traité à 1050 °C pour une durée de sept minutes dans le four rotatif s'est rapidement aggloméré dans la paroi interne du tube d'Inconel. De plus, le matériel à la sortie du four était très poudreux. Cependant, la conversion α vers β du spodumène a diminué à 53 % pour l'échantillon traité à 1050 °C pendant sept minutes, comparativement à l'échantillon traité pendant 15 minutes (95 %), ce qui a résulté en un signal moins important du β -spodumène et un signal plus important de l' α -spodumène sur le diffractogramme. Par ailleurs, le minerai de spodumène traité à 1100 °C (pendant sept minutes) s'est vite aggloméré sur la paroi interne du tube et il y avait des larges agglomérats à la sortie du four. L'analyse DRX

dévoile que le signal de l' α -spodumène est absent du diffractogramme, donc la conversion α vers β est complète. Cependant, l'intensité du pic caractéristique du β -spodumène est plus faible que celui obtenu à 1050 °C pendant 15 minutes. Le faible pourcentage de conversion pour l'échantillon traité à 1100 °C (76 %) serait en lien avec la liquéfaction du matériel calciné, qui augmente avec la température, et qui dilue le signal.

6.5.3 Effet de l'humidité

Les résultats des essais 32 et 34 sont présentés à la Figure 6.10 pour démontrer la variation de la conversion en fonction de l'humidité de l'échantillon, pour le concentré de 2,97 % m/m Li_2O .

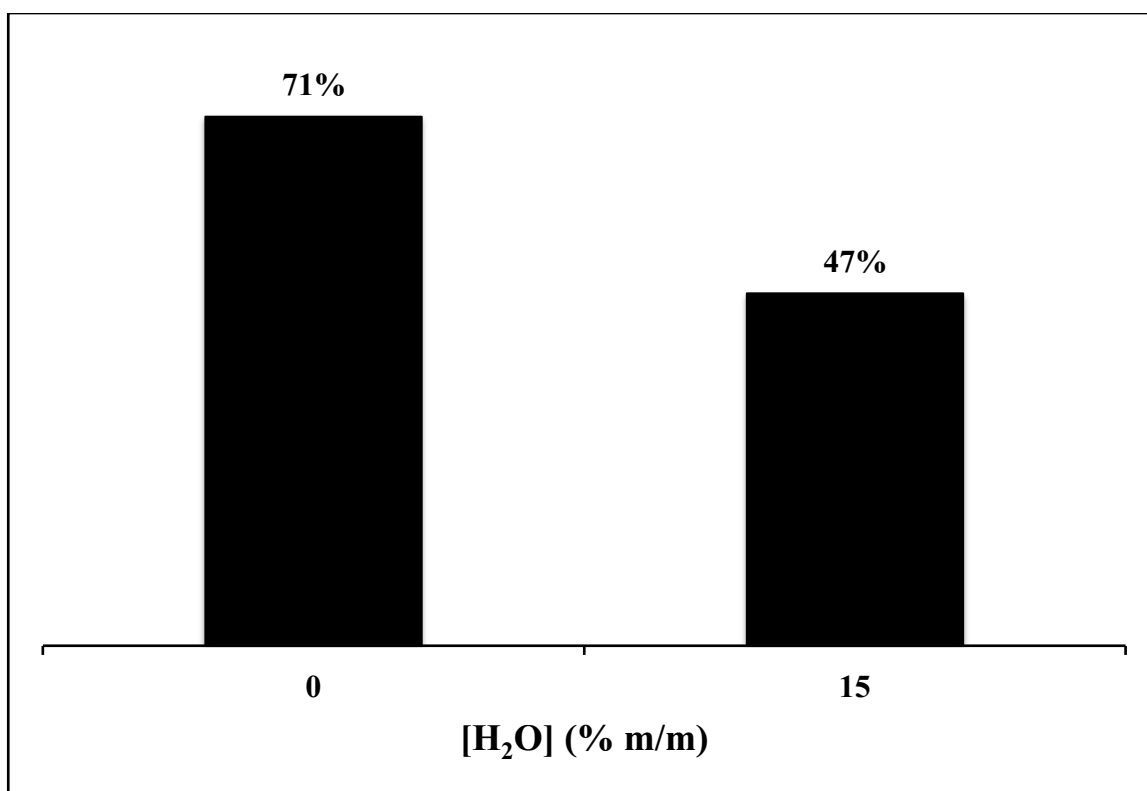


Figure 6.10 : Démonstration de l'effet de l'humidité sur la conversion de l'échantillon de 2,97 % m/m Li_2O , à 1035 °C pendant 15 minutes

Le matériel traité avec un excès de 15 % m/m d'eau, calciné à 1035 °C pendant 15 minutes, montre une baisse de 24 % dans la conversion α vers β du spodumène. L'analyse DRX confirme la présence d' α -spodumène, par ses pics caractéristiques dans le diffractogramme. Selon les données obtenues, il semblerait que l'excès d'eau, qui s'installe sur la surface de la particule, devient une composante additionnelle dans le bilan

énergétique du système, et capture la chaleur de l'air avant qu'elle ne soit absorbée par la particule pour augmenter sa température. Par conséquent, il y a moins de chaleur disponible dans le système pour la conversion α vers β du spodumène. Aussi, durant le traitement thermique, le matériel calciné s'est aggloméré et a légèrement formé un dépôt sur la paroi interne du tube d'Inconel. Et, le produit final à la sortie du four était une poudre avec une texture très fine.

6.5.4 Effet de la concentration de spodumène

Le matériel traité pour la calcination est l'échantillon A (concentré à 1,41 % m/m Li_2O) qui est davantage discuté dans le chapitre 4. Les phases confirmées dans cet échantillon étaient le quartz, l'albite, le microcline et le spodumène.

Durant la première heure du traitement thermique, le matériel ne s'est pas aggloméré sur la paroi interne du tube. Cependant, des agglomérats ont été formés et certains pouvaient avoir jusqu'à 4,0 cm de long. Par la suite, le dépôt d'agglomération s'est finalement formé, et le matériel, à la sortie du four, était seulement sous forme de poudre. Ce changement semblerait être en lien avec l'oxydation de l'Inconel. De tout évidence, les phénomènes d'agglomération découlent du même phénomène de liquéfaction. La Figure 6.11 présente le matériel sortant du four durant la première heure de calcination et la suite de la calcination.

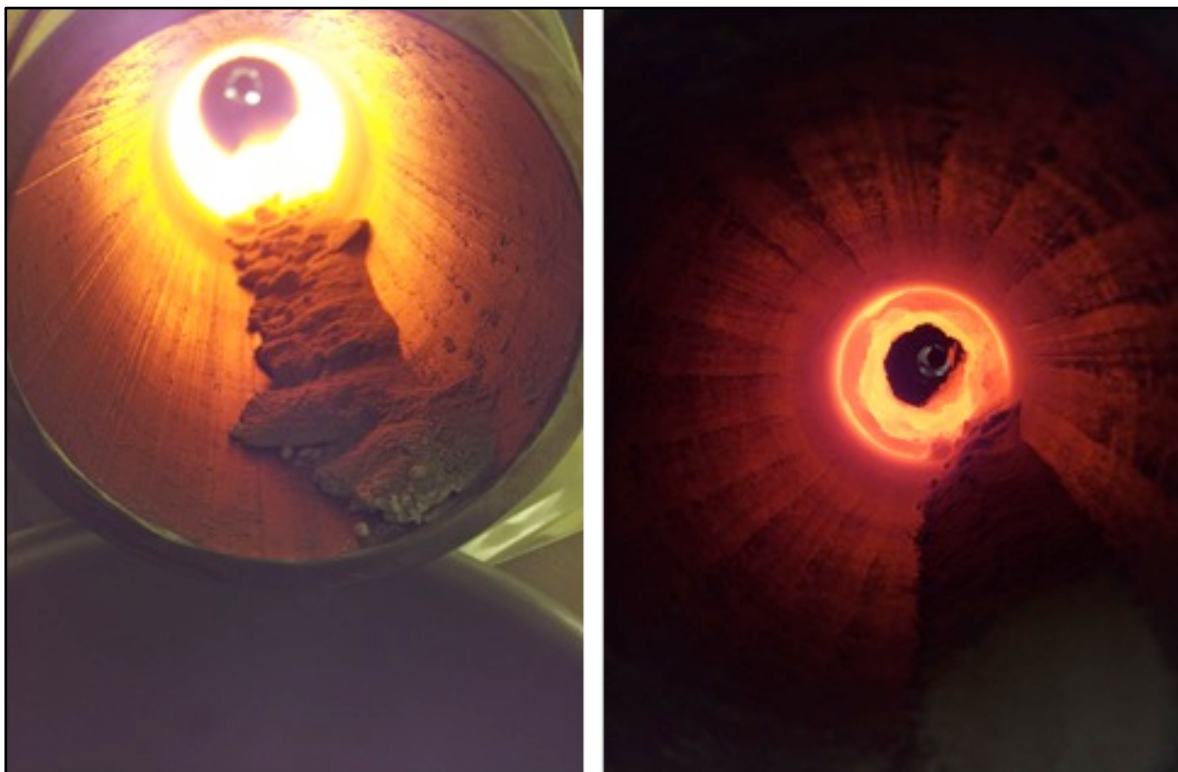


Figure 6.11 : Photos de la sortie du four rotatif pour un traitement à 1050 °C pendant 15 minutes, durant la première heure (gauche) et après la première heure (droite)

Dans la photo de gauche, le matériel ne se colle pas sur la paroi interne du tube. Les agglomérats sont bien présents à la sortie du four. À partir de la photo de gauche, il est évident qu'il n'y a pas de dépôt sur la paroi interne tube, contrairement à la photo de droite. La texture du matériel est aussi très différente : durant la première heure, le lit de particules contient des particules grossières et dures, contrairement au lit après où les particules forment une poudre légère et fragile. Afin de libérer le dépôt sur la paroi interne du tube, une tige fabriquée en Inconel a été utilisée afin de légèrement érafler la surface.

Ces observations semblent indiquer que le phénomène d'agglomération est principalement en lien avec la réaction eutectique qui se produit avec l'albite à 1060 °C. Ce résultat valide non seulement les calculs de l'étude thermodynamique, mais aussi les résultats de l'analyse DSC sur l'échantillon A.

La Figure 6.12 illustre la variation de la conversion en fonction de la concentration de spodumène, entre les concentrés de 1,41 % m/m Li_2O (échantillon A) et 2,97 % m/m Li_2O (échantillon F). Ces échantillons représentent, respectivement, les essais 35 et 34.

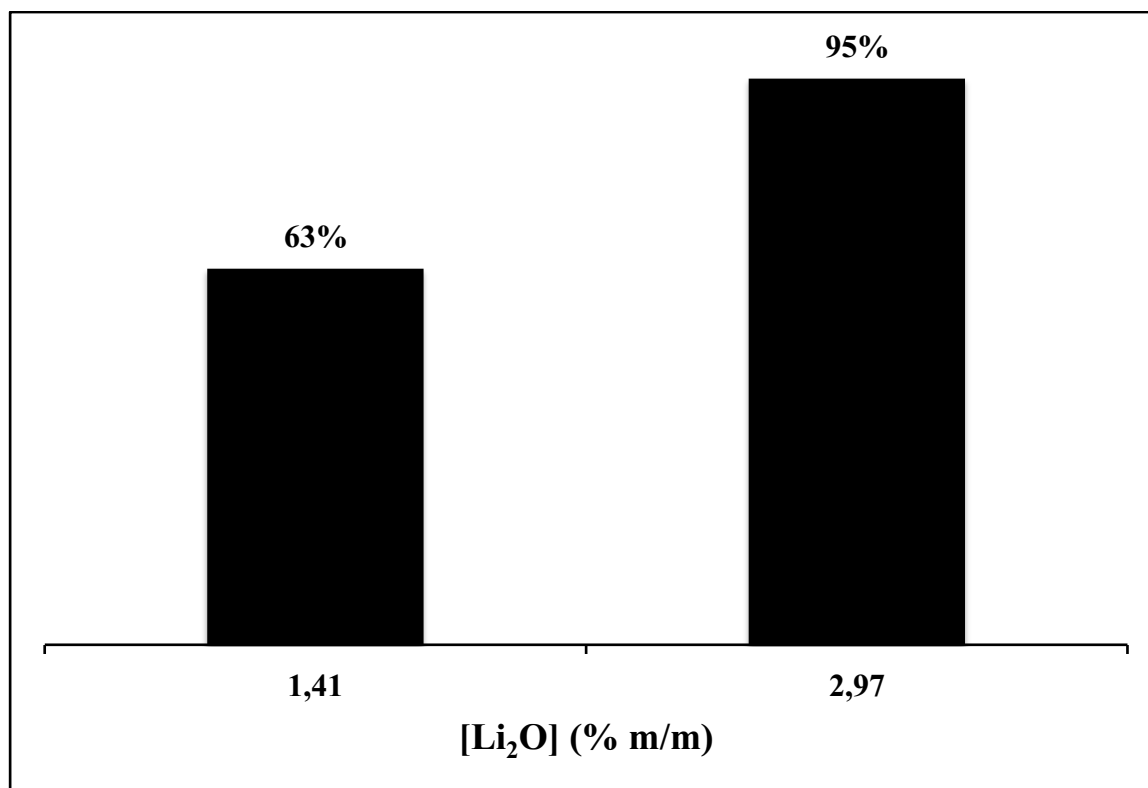


Figure 6.12 : Démonstration de l'effet de la concentration de spodumène sur la conversion des échantillons de 1,41 % m/m Li₂O et de 2,97 % m/m Li₂O

La pegmatite de spodumène, échantillon A présenté lors du chapitre 4, a été traité à 1050 °C pendant 15 minutes. Comme il a été mentionné précédemment, le matériel s'est rapidement aggloméré sur la paroi interne du tube d'Inconel, à température élevée, en raison de la liquéfaction partielle du matériel. Aussi, l'échantillon A, sortant du four rotatif, reste une poudre sans agglomérats, contrairement le minerai de spodumène, soit l'échantillon F, qui a été traité selon les mêmes conditions opératoires. De plus, les analyses DRX confirment que 63 % de l' α -spodumène s'est converti en β -spodumène.

Selon la littérature, la température de conversion du spodumène est affectée par la présence d'impureté, mais les impuretés n'ont pas d'impact sur l'énergie d'activation de la conversion α vers β du spodumène. La différence dans le taux de conversion est due, non pas à la concentration de spodumène, mais plutôt aux concentrations de quartz et de feldspars alcalins qui, selon les diffractogrammes de rayons X, sont plus abondants dans l'échantillon A (1,41 % m/m Li₂O) que dans l'échantillon F (2,97 % m/m Li₂O).

Il semblerait que la présence de ce type d'impureté dans le matériel agisse comme concurrent avec le spodumène pour la chaleur disponible dans le système, et plus

particulièrement pour les transformations endothermiques (eutectique et conversion) qui se produisent à des températures très proches. Avec une différence de température assez restreinte, il est même probable que ces transformations se chevauchent durant la calcination du minerai de spodumène. De plus, il est possible que la réaction eutectique soit plus énergétiquement favorable que celle du spodumène, alors il y aura moins de chaleur disponible dans le système pour entamer la conversion α vers β du spodumène pour l'ensemble du lit de particules. Donc, la calcination de ces deux échantillons devrait rapporter un taux de conversion qui diffère.

Il est possible que le faible taux de conversion ne soit qu'une conséquence du faible signal de β -spodumène mesuré lors de l'analyse DRX, en raison de la vitrification qui dilue le signal. Cependant, les résultats de lixiviation sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette possibilité.

6.6 Discussion

Ce chapitre vise à analyser l'effet des différents paramètres opératoires, mais aussi de comprendre l'impact des échantillons de calibration de la granodiorite et du basalte sur le traitement thermique d'un minerai de spodumène dans un four rotatif.

Selon les études antérieures, il y a trois concepts qui entourent la conversion : la température de conversion α vers β du spodumène est affectée par la présence d'impureté, mais les impuretés n'ont pas d'effet sur l'énergie d'activation de la conversion. Et puis, la conversion α vers β est considérée comme étant quasi-instantanée à partir de 950 °C, donc elle dépendrait principalement de la température et non du temps de résidence. Les essais portant sur différents paramètres opératoires confirment la plupart de ces concepts.

Tout d'abord, l'effet de l'humidité (Figure 6.10) et l'effet de la concentration de spodumène (Figure 6.12) démontrent bien qu'à une même température de calcination, et pour un même lapse de temps, la conversion diminue lorsque le taux d'humidité augmente, ou lorsque la quantité de spodumène est diluée. En effet, les autres composantes présentes dans le matériel, telles que l'eau et les impuretés, absorbent la chaleur disponible dans le système, et ceci diminue l'énergie pouvant être absorbée par les particules de spodumène pour atteindre l'énergie d'activation, c'est-à-dire, l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition.

Malgré que la conversion α vers β du spodumène soit quasi-instantanée, dans le cas d'un minerai de spodumène, tel que celui calciné, la conversion dépend du temps et ceci a pu être observé à la Figure 6.9. Par contre, le phénomène d'agglomération a pu être observé pour un temps de résidence plus faible et il semblerait que la formation d'agglomérat y soit indépendante. Dans le cas d'une réaction eutectique, le phénomène est instantané et est isotherme. Cependant, la quantité d'agglomérat semble être dépendante.

La température a, certainement, son influence sur la conversion du spodumène (Figure 6.8 et Figure 6.9), mais plus particulièrement aussi sur le phénomène d'agglomération, en raison du point eutectique entre le quartz et l'albite débutant juste après la conversion du spodumène. Certes, les analyses DRX de l'essai #37 (à 1100 °C pendant 7 minutes) ne présentent aucune trace de l' α -spodumène; or, le signal du pic caractéristique du β -spodumène a diminué, ce qui incite un taux de conversion de 76 %. Cette perte est le résultat de l'agglomération dans le four et est fortement proportionnelle à la température, qui semble en être le déclencheur.

Cependant, il n'est pas évident si le phénomène d'agglomération, malgré qu'il soit causé par l'eutectique entre le quartz et l'albite, est influencé par la présence des minérales de granodiorite et de basalte. Les échantillons de basalte, de granodiorite et de pegmatite de spodumène de haut grade ont donc été analysés par DSC afin d'observer leurs changements de phase. La courbe obtenue lors de l'analyse DSC est présentée à la Figure 6.13 pour l'échantillon de basalte.

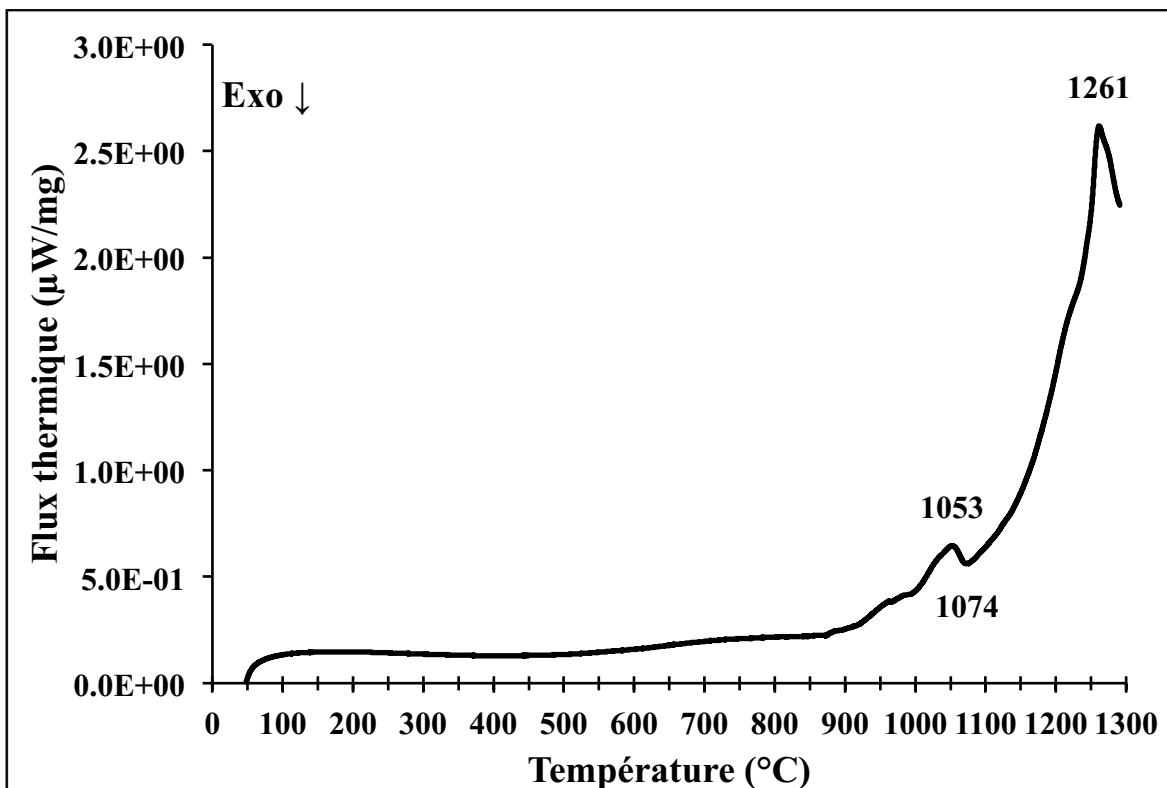


Figure 6.13 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration BL sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

Selon ces données, le basalte semble être non-réactif jusqu'à 900 °C. À cette température, l'échantillon commence à libérer de l'énergie (réaction exothermique) dans le système, ce qui résulte en la liquéfaction du matériel à la fin du cycle thermique. Une transformation endothermique, à 1050 °C, précède la liquéfaction de l'échantillon qui atteint son pic maximal à 1250 °C. Étant donné la nature de l'échantillon de basalte, il est difficile d'associer une transformation à une ou plusieurs phases. L'évolution du flux thermique pour l'échantillon de calibration GN, en fonction de la température, est présentée à la Figure 6.14.

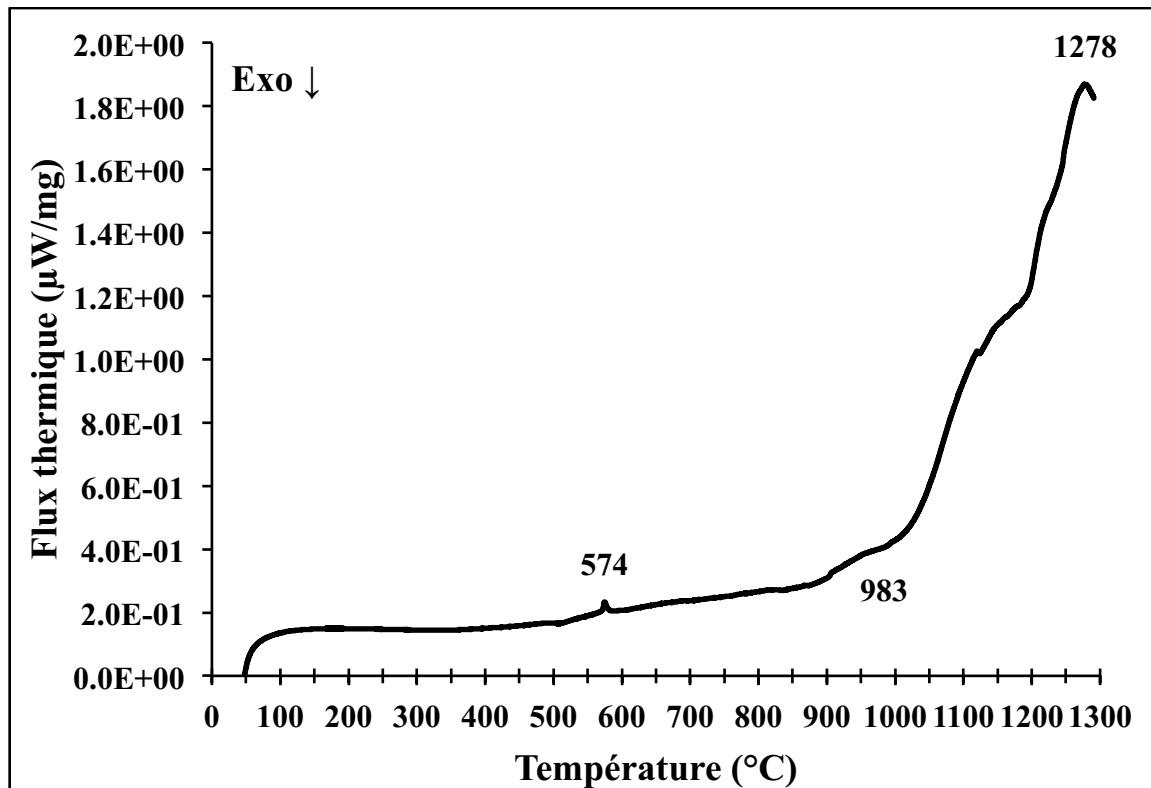


Figure 6.14 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration GN sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 $^{\circ}\text{C}$

Tout d'abord, la courbe de DSC pour la granodiorite présente la même transformation caractéristique du quartz, à 575 $^{\circ}\text{C}$, que l'échantillon F. Ensuite, à partir de 900 $^{\circ}\text{C}$, la courbe indique une série de fluctuations qui résulte en une liquéfaction complète du matériel analysé. Un premier point d'inflexion de la courbe semble se produire à 1000 $^{\circ}\text{C}$, tandis qu'un second est enregistré vers 1200 $^{\circ}\text{C}$. Le pic maximal de la liquéfaction est atteint à 1200 $^{\circ}\text{C}$. Comme il a été mentionné précédemment, cet échantillon possède une minéralogie très complexe et il est difficile de déterminer la cause exacte des transformations. La Figure 6.15 illustre la courbe de DSC obtenue pour l'échantillon de pegmatite de haut grade.

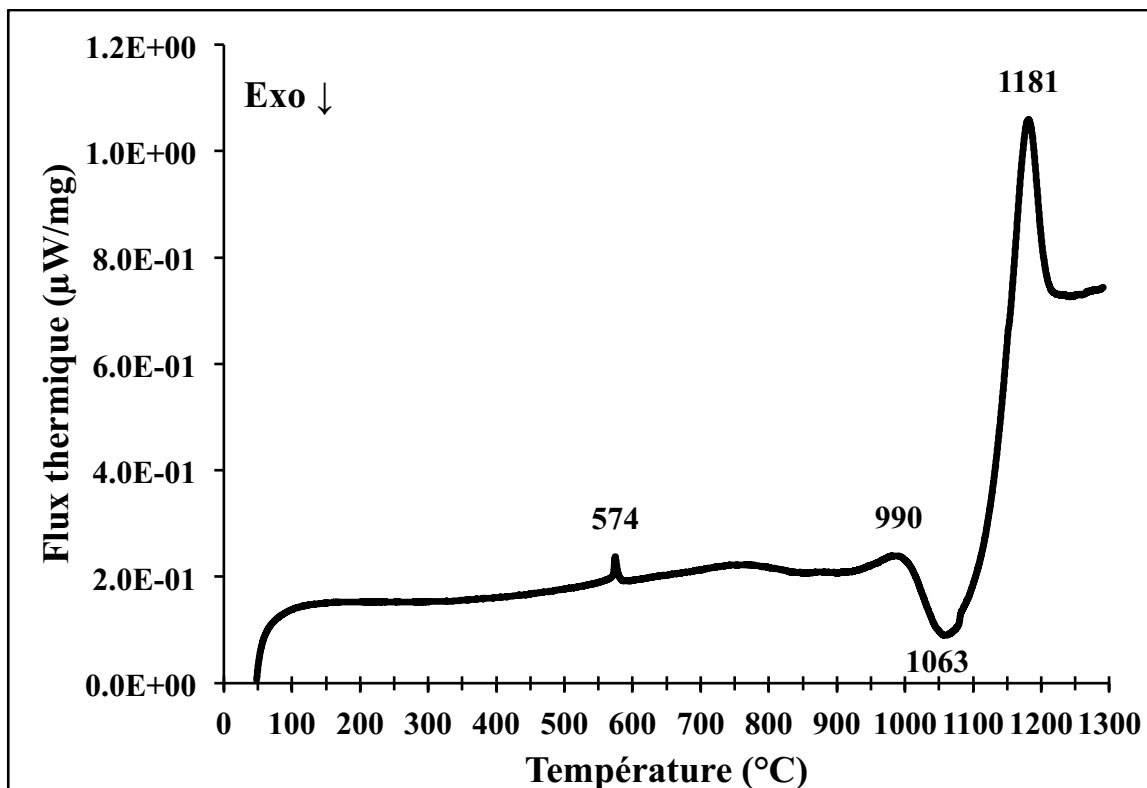


Figure 6.15 : Courbe de DSC de l'échantillon de calibration PH sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 °C

Tout d'abord, la première transformation ayant lieu dans l'échantillon analysé est celle du quartz à 574 °C. Ensuite, vers 780 °C, il y a une très légère libération d'énergie qui se produit dans le minéral. Puis, la conversion α vers β du spodumène débute à 950 °C, atteint un pic maximal à 990 °C et se termine à 1063 °C. La température de conversion du spodumène dans cet échantillon est inférieure à tous les autres échantillons présentés dans ce chapitre et les précédents. La seule différence notable est la concentration de potassium obtenue lors de l'analyse élémentaire pour la pegmatite de haut grade. Finalement, la dernière transformation commence à la suite de la conversion de spodumène et atteint son pic de température à 1181 °C. Cette dernière transformation, soit la liquéfaction du matériel analysé, se termine vers 1215 °C. Finalement, la Figure 6.16 présente la variation du flux thermique en fonction de la température d'un mélange des échantillons de PH-BL-GN, pour un ratio (2:1:1).

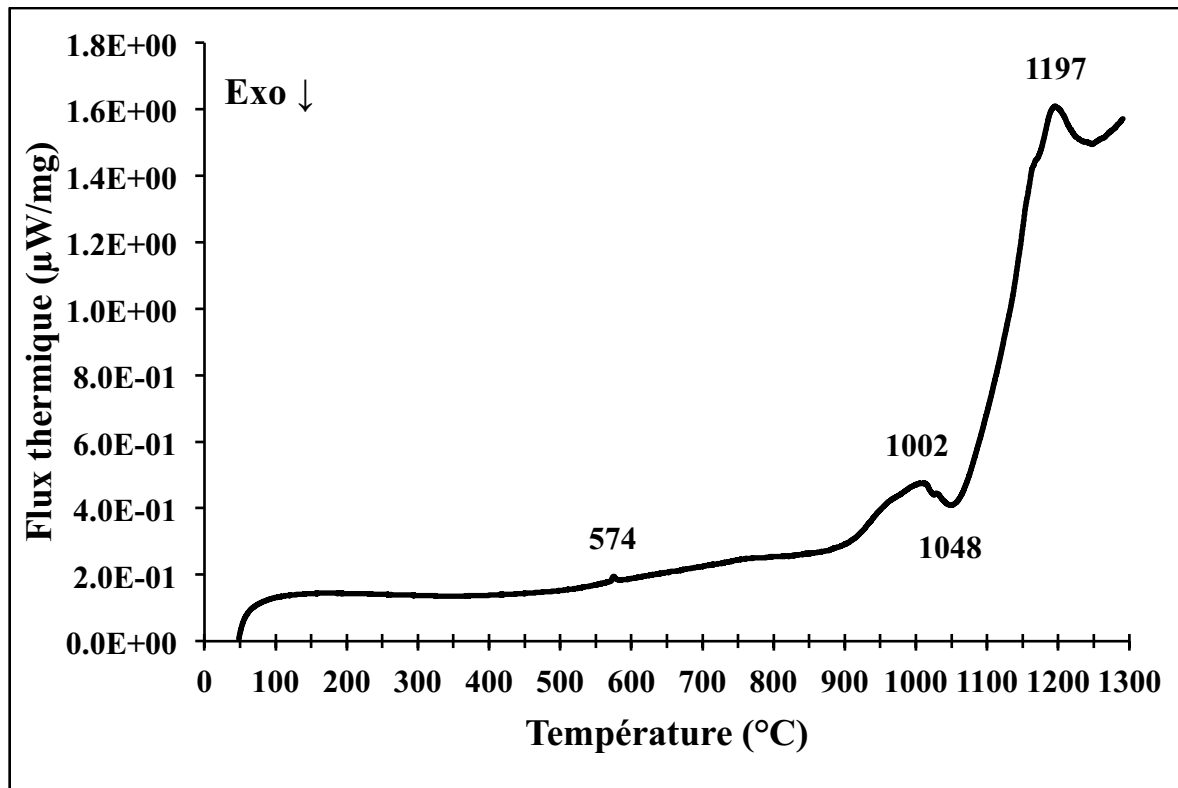


Figure 6.16 : Courbe de DSC du mélange PH-BL-GN sous une atmosphère d'air jusqu'à 1300 $^{\circ}\text{C}$

La courbe de DSC de ce mélange illustre toutes les transitions qui étaient présentes dans les courbes DSC des échantillons individuels. Un premier aspect important est que la conversion α vers β du spodumène semble débiter à 911 $^{\circ}\text{C}$, pour atteindre un pic maximal à 1002 $^{\circ}\text{C}$ et en se terminant à 1048 $^{\circ}\text{C}$. À cette température, la liquéfaction finalement du matériel débute. En fait, il y a un chevauchement dans les transitions enregistrées entre le minéral de basalte et celui de la pegmatite de spodumène de haut grade. Mais, le point d'inflexion de la courbe lors de la conversion α vers β du spodumène dans ce mélange se produit à une température supérieure à celle de l'échantillon PH. Donc, il semblerait que la température de conversion soit influencée par la présence d'impureté. De plus, la température du début de la liquéfaction diminue par rapport à l'échantillon PH, avec l'ajout des échantillons BL et GN. Et, l'énergie absorbée lors de la liquéfaction finale est plus importante dans le mélange PH-BL-GN, comparativement à l'échantillon PH. Ceci implique qu'une plus grande quantité de matière se liquéfie à température élevée. Par conséquent, les échantillons de granodiorite et de basalte aggravent la liquéfaction du

matériel traité, ce qui engendre une augmentation des agglomérats formés dans le four rotatif par le lit de particules.

Selon les courbes de DSC obtenues, il semblerait que l'échantillon F tend vers un comportement similaire à l'échantillon PH. Mais, la quantité liquéfiée dans le système, proportionnelle à l'intensité de la transition endothermique, augmente avec l'ajout des échantillons BL et GN. Ce phénomène, qui résulte en la vitrification de l'échantillon, a pu être observé à la fin de chacun des cycles thermiques des échantillons. Les températures de liquéfaction (début, pic maximal et fin) sont présentées au Tableau 5.5. Selon ces données, la granodiorite et le basalte atteignent un pic maximal pour leur liquéfaction respective à 1278 °C et 1261 °C, tandis que le point d'inflexion de la courbe de DSC qui résulte en la liquéfaction de l'échantillon F et de l'échantillon PH se produit, respectivement, à 1176 °C et 1181 °C. Ces différences de températures sont intimement liées à la nature du minéral analysé.

Tableau 6.3 : Température de liquéfaction finale pour les échantillons F, BL,GN et PH, et pour le mélange PH-BL-GN

Échantillons	T _{D,L} (°C)	T _{M,L} (°C)	T _{F,L} (°C)
F	1033	1176	1250*
BL	1074	1261	1300*
GN	983	1278	1300*
PH	1063	1181	1300*
PH-BL-GN	1048	1197	1300*

* Température finale du cycle thermique

Finalement, les résultats obtenus ne permettent pas de confirmer ou infirmer l'influence des impuretés sur l'énergie d'activation de la conversion α vers β du spodumène. Le minerai de spodumène contient déjà plusieurs autres minérales et chacune peuvent agir différemment à températures élevées. Il est difficile de dire si l'état de transition observé à la Figure 6.15 (échantillon PH) et à la Figure 6.16 (mélange PH-BL-GN) est altéré, sachant le flux thermique de l'échantillon BL montre le point d'inflexion d'une transition endothermique à 1053 °C. Mais, le flux thermique est proportionnel à la quantité de BL présent dans le matériel analysé. D'autres analyses DSC sont nécessaires afin de déterminer l'impact de BL et GN sur l'état de transition du spodumène pour sa conversion α vers β .

6.7 Conclusion

Il a été possible d'étudier par analyses DRX et DSC l'effet des conditions opératoires sur la conversion α vers β du spodumène, ainsi que d'avoir une meilleure compréhension de la liquéfaction du matériel utilisé.

L'analyse DRX des échantillons a présenté leurs complexités minéralogiques et les difficultés pouvant être rencontrées pour associer les structures de la banque de données avec les diffractogrammes obtenus. L'échantillon F est composé de pegmatite de spodumène de haut grade, de granodiorite et de basalte. La pegmatite est la source de spodumène et la source principale de quartz, d'albite et de microcline. La granodiorite est une source additionnelle de quartz et de feldspar. Et, le basalte est la source principale d'amphibole dans le matériel et ce dernier est intimement lié à la concentration de fer et de magnésium dans un matériel. La majorité des composés identifiés, plus particulièrement pour les échantillons de calibration de granodiorite et de basalte, possèdent des structures cristallines très complexes en raison des différents sites de substitutions pouvant exister dans leurs matrices. Par conséquent, il devient difficile d'identifier les phases exactes ayant la capacité à perturber la conversion α vers β du spodumène et à participer dans la liquéfaction du matériel calciné.

Selon les résultats obtenus lors des analyses DSC et lors de la calcination dans le four rotatif, le phénomène de liquéfaction, engendrant l'agglomération dans le lit de particule dans le four, s'attribue principalement à la nature de la pegmatite. En étudiant le flux de chaleur des différents échantillons, il a été possible de prédire le comportement thermique du matériel. La présence de granodiorite et de basalte semble engendrer une consommation additionnelle de chaleur dans le système et aggraverait la liquéfaction finale du minéral de spodumène. Par conséquent, la granodiorite et le basalte ne sont pas la cause de ce changement de phase observé durant la calcination du minéral de spodumène.

Malgré que la conversion α vers β du spodumène est considérée comme étant quasi-instantanée à partir de 950 °C, le traitement thermique du minéral de spodumène dans un four rotatif d'échelle laboratoire en dit autrement. Le taux de conversion calculé, pour un traitement de 15 minutes de l'échantillon F, varie entre 13 % et 95 % pour la calcination entre 950 °C et 1050 °C, respectivement. Aussi, le taux de conversion calculé après une calcination à 1050 °C de l'échantillon F pour 7 minutes est de 53 %. Cette diminution du

temps de résidence dans le four n'a pas empêchée la formation du dépôt d'agglomération sur la paroi interne du tube d'Inconel à 1100 °C, dont son taux de conversion calculé n'est que de 76 %. Ceci suggère que le phénomène de liquéfaction est principalement lié à la température et qu'elle est instantanée, tel est le cas pour un point eutectique. Ceci confirme les observations du chapitre 5. De plus, le taux de conversion calculé diminue de 34 % et 32 %, respectivement, avec l'ajout d'eau dans le matériel calciné et la dilution du spodumène par le quartz, l'albite et le microcline. Finalement, selon les données obtenues par DSC, les impuretés n'ont pas d'effet sur l'état de transition de la conversion α vers β du spodumène, mais la température de conversion du spodumène est donc affectée par la présence d'impuretés dans le système.

CHAPITRE 7 - CONCLUSION

Le but de ce projet de recherche était de développer une méthodologie appropriée pour identifier et suivre la conversion du spodumène à l'aide de l'analyse DRX et de l'analyse DSC. De plus, avec les résultats de ces analyses, il était question de calculer les diagrammes de phase avec le logiciel *FactSage*, afin de comprendre les interactions qui peuvent avoir lieu dans la pegmatite de spodumène. L'ECMS a fait lumière sur plusieurs aspects, autant sur les limites de différentes méthodes de caractérisation, que sur les calculs thermodynamiques, ainsi que sur le comportement thermique découlant de la nature du minéral étudié.

L'évaluation des phases présentes dans les minerais étudiés a permis d'atteindre plusieurs objectifs. L'identification des phases a été possible pour les divers échantillons, à l'aide de l'analyse DRX, malgré la difficulté d'analyser certains minerais de spodumène. Les phases principalement identifiées dans les échantillons étaient celles présentes dans l'échantillon A, soit le quartz, l'albite, le microcline et le spodumène, ainsi que quelques instances de granodiorite et de basalte, principalement sous forme de feldspar plagioclase et d'amphibole, respectivement. Aussi, les échantillons de calibration fournis par le partenaire industriel ont été utiles afin d'associer leurs phases aux régions des diffractogrammes de rayons X plus complexes des échantillons de minéral de spodumène. De plus, les différents changements de phase dans les échantillons ont pu être observés par DSC. L'analyse DSC a permis d'illustrer le modèle dans le four rotatif durant le traitement thermique. Il a donc été possible de reconnaître l'impact des différentes phases, à l'aide des échantillons de calibration, sur la conversion α vers β du spodumène, ainsi que sur le traitement thermique du minéral de spodumène. Par exemple, tout dépendamment de la quantité d'énergie absorbée par l'eutectique quartz-leucite-albite (930 °C), la température de conversion α vers β du spodumène sera plus ou moins décalée. Aussi, les courbes de DSC pour certains des échantillons étaient en mesure de prédire si une liquéfaction du matériel se produisait. Ce changement de phase se présentait comme une importante transition endothermique, qui débutait dans les alentours de 1050 °C. Ce résultat indiquait que le matériel pourrait donc se liquéfier partiellement durant la calcination.

C'est alors que l'étude thermodynamique a permis de calculer les diagrammes de phase à partir des composés de la pegmatite de spodumène. Ceci a permis de distinguer les points eutectiques qui sont possibles entre les différentes phases présentes. Trois systèmes ont été

analysés et ont offerts des résultats distincts. Selon les résultats du calcul, le premier système spodumène-albite-quartz atteint un point eutectique à 1060 °C, le second système spodumène-microcline-quartz atteint le sien à 1171 °C, tandis que l'eutectique du troisième système quartz-albite-microcline est calculé à 930 °C. Le second système a pu être observé pour l'échantillon de calibration P2 (chapitre 4). L'eutectique du troisième système semblerait être présent pour les échantillons B, C et D, mais dans le cas de l'échantillon A (composé initialement de spodumène, quartz, microcline et albite), l'eutectique à 930 °C était absente de la courbe DSC. Cependant, l'eutectique calculé pour le premier système était présente dans l'échantillon A à 1060 °C. Il semble donc que la liquéfaction finale du matériel soit causée par un eutectique entre le β -spodumène et le microcline, et entre le quartz et l'albite. Mais, de plus amples études expérimentales sont nécessaires pour confirmer ceci.

Sachant qu'un eutectique se produit juste après la conversion α vers β du spodumène, il fallait identifier l'effet des conditions opératoires sur le taux de conversion du spodumène. Le taux de conversion calculé a été quantifié à partir de la loi de Beer-Lambert et des données de DRX des échantillons post-calcination. De plus, les résultats des calculs du taux de conversion sembleraient indiquer le rendement d'extraction du lithium à partir du β -spodumène. La méthode employée avait permis de confirmer que la température de conversion α vers β du spodumène est affectée par la présence d'impuretés. Aussi, ce paramètre avait le plus d'influence sur la conversion α vers β d'un minéral de spodumène. Puis, les impuretés n'avaient pas d'effet sur l'état de transition de la conversion du spodumène. Cependant, les résultats qui indiquaient la conversion α vers β du spodumène était quasi-instantanée à partir de 950 °C laissaient à désirer, étant donnée les variations importantes obtenues dans le taux de conversion calculé des différents échantillons calcinés. De plus, les conditions opérationnelles ont influencées la conversion α vers β d'un minéral de spodumène.

Suite à ce projet, la prochaine étape envisageable serait de faire une étude sur la lixiviation du lithium, à partir d'un minéral de spodumène calciné. Ceci permettrait d'identifier les conditions opératoires optimales pour le four rotatif en fonction du taux de rendement d'extraction du lithium. Aussi, il serait pertinent d'améliorer le modèle thermodynamique du lithium dans le logiciel *FactSage*, puisque les composés de lithium n'appartiennent pas à la banque de données *FToxid*. Aussi, il est recommandé de suivre en permanence les concentrations des oxydes de potassium, de sodium et de quartz car ces

composés jouent un rôle essentiel dans la liquéfaction du matériel durant le traitement thermique. Par conséquent, leurs présences influencent la formation d'agglomérats pouvant se produire dans le four rotatif. Finalement, il serait intéressant de vérifier d'autres méthodes possibles pour le traitement thermique, au lieu d'un four rotatif, permettant d'atteindre des températures suffisamment élevées, tout en évitant la formation d'agglomérats.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Advanced Minerals Division (2002). *Universal Grade Spodumene Material Safety Data Sheet*. Sons of Gwalia Limited, Perth, Western Australia, 1-3 p.
- Anderson, A. J. (2013). Are Silicate-Rich Inclusions in Spodumene Srystallized Aliquots of Boundary Layer Melt? *Geofluids*, volume 13, p. 460-466.
- Anderson, E. R. (2011). *Shocking Future Battering the Lithium Industry Through 2020*. Tru Group Inc, Arizona, États-Unis, 1-24 p.
- Arnault, L., Gerland, M. et Rivière, A. (2000). Microstructural Study of Two LAS-Type Glass-Ceramics and Their Parent Glass. *Journal of Materials Science*, volume 35, p. 2331-2345.
- Bayuseno, A., P., Latella, B. A. et O'Connor, B. H. (1999). Resistance of Alumina-Spodumene Ceramics to Thermal Shock. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 82, numéro 4, p. 819-824.
- Blanchet, D., Hardie, C., Lavery, M., Lemieux, M., Nussipakynova, D., Morton Shannon, J. et Woodhouse, P. (2012). *Feasibility Study Update. NI 43-101 Technical Report. Quebec Lithium Project. La Corne Township, Quebec*. Canada Lithium Corp, Toronto, Ontario, 1-171 p.
- Blazy, P. et Jdid, E. (2011). Métallurgie du lithium. *Techniques de l'ingénieur*, p. 23/08/2014-16.
- Boateng, A. A. (2008). *Rotary Kilns - Transport Phenomena and Transport Processes*, 1st édition. Elsevier Inc., United Kingdom, 347 p.
- Boateng, A. A. et Barr, P. V. (1996). A Thermal Model for the Rotary Kiln Including Heat Transfer Within the Bed. *International Journal of Heat Mass Transfer*, volume 39, numéro 10, p. 2131-2147.
- Boateng, A. A. (1993). *Rotary Kiln Transport Phenomena: Study of the Bed Motion and Heat Transfer*. Doctorat, University of British-Columbia, Vancouver, 1 p.
- Botto, I. L., Cohen Arazi, S., Krenkel, T. G. (1976). Efecto mineralizador des CaO sobre la transformación polimórfica I -> II de la espodumena en el proceso alcalino . *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 15, número 4, p. 225-230.
- Botto, I. L., Cohen Arazi, S. et Krenkel, T. G. (1975). Estudio cinético de la transformación polimórfica espodumeno I en espodumeno II. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 14, número 5, p. 433-440.

- Botto, I. L., Cohen Arazi, S. et Krenkel, T. G. (1975). Evaluación de minerales de espodumena por A.T.D. Determinación del calor de transformación de la espodumena I a espodumena II. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 14, número 1, p. 5-8.
- Botto, I. L., Cohen Arazi, S. et Krenkel, T. G. (1976). Aplicación de la teoría de Delmon al estudio del mecanismo de la transformación polimórfica del espodumeno I a espodumeno II. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 15, número 1, p. 5-10.
- Botto, I. L., Cohen Arazi, S. et Krenkel, T. G. (1976). Aspectos estructurales de la espodumena en relación con el método de tratamiento ácido. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, volume 15, número 3, p. 143-150.
- Brandon, D. et Kaplan, W. D. (2008). *Microstructural Characterization of Materials*, 2e édition. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 536 p.
- Byrappa, K. et Yoshimura, M. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology*, 1ère édition. William Andrew Publishing, LLC, United States of America, 870 p.
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X. et Liao, T. (2011). Preparation of Lithium Carbonate from Spodumene by a Sodium Carbonate Autoclave Process. *Hydrometallurgy*, volume 109, p. 43-46.
- Choi, C. et Kang, S. (2009). Crystallization Behavior at Nucleation Sites on the Surfaces of Vitreous Materials Loaded with Coal Bottom Ash. *Journal of the Korean Physical Society*, volume 54, número 3, p. 1320-1324.
- Clarke, G. M. (2011). The Changing Face of Lithium Availability. Dans *Slideshare*. <http://www.slideshare.net/objectivecapital/day-1-sess-3-lithium-wall-map> (page consultée le 2014).
- Clarke, G. M. (2013). Lithium-Ion Batteries: Raw Material Considerations. *Chemical Engineering Progress*, volume 109, número 10, p. 44-52.
- Dubois, M. (1996). *Modélisation mathématique d'un four rotatif de calcination d'alumine*. Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 1-227p.
- Ebensperger, A., Maxwell, P. et Moscoso, C. (2005). The Lithium Industry: Its Recent Evolution and Future Prospects. *Resources Policy*, volume 30, p. 218-231.
- Ellestad, R. B. et Leute, K. M. (1950). *Method of Extracting Lithium Values from Spodumene Ores*. US2516109 A, Minnesota, États-Unis, 1-5 p.
- Ellestad, R. B. et Leute, K. M. (1954). *Method of Extracting Lithium Values from Spodumene Ores*. S.O., CA, 1-22 p. <http://patents.ic.gc.ca/opic-cipo/cpd/eng/patent/504477/summary.html?query=&start=&num=>

- Endell, K. et Rieke, R. (1912). Über die Schmelztemperatur des Spodumen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, volume 74, numéro 1, p. 33-47.
- FactSage (4 décembre 2010). General information - The Integrated Thermodynamic Databank System. Dans *FactSage*. http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php (page consultée le Novembre 2014).
- Fernandez-Ruiz, R. et Bermudez, V. (2004). Determination of Li and Nb in Congruent Lithium Niobate by ICP-MS. *Chemistry of Materials*, volume 16, numéro 19, p. 3593-3596.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L. et Andersen, L. B. (1980). *Principles of Unit Operations*, 2e édition édition. John Wiley & Sons,
- Fraas, F., Ralston, O. C. (1937). *Beneficiation of Spodumene by Decrepitation*. United States Bureau of Mines - Report and Investigations, New Brunswick, New Jersey, 1-13 p.
- Gabra, G. G. et Torma, A., E. (1977). La métallurgie extractive du lithium. *L'ingénieur*, volume 63, numéro 318, p. 10-15.
- Gabriel, A., Slavin, M. et Carl, H. F. (1942). Minor Constituents in Spodumene. *Economic Geology*, volume 37, numéro 2, p. 116-125.
- Galaxy Resources (2014). Mt Cattlin. Dans *Galaxy Resources*. http://www.galaxyresources.com.au/pro_raven_mt_cattlin.shtml (page consultée le novembre 2014).
- Garrett, D. (2004). *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, 1ère édition édition. Elsevier, Great Britain, 488 p.
- Gasalla, H. J., Aglietti, E. F., Porto Lopez, J. M. et Pereira, E. (1987). Changes in Physicochemical Properties of α -Spodumene by Mechanochemical Treatment. *Materials Chemistry and Physics*, volume 17, p. 379-389.
- Gasalla, H. J. et Pereira, E. (1990). Activation-Deactivation Mechanisms in Spodumene Samples. *Solid State Ionics*, volume 42, numéro 1, p. 1-6.
- Goldich, S. S. et Kinser, J. H. (1939). Perthite from Tory Hill, Ontario. *Journal of the Mineralogical Society of America*, volume 24, numéro 7, p. 407-427.
- Gorog, J. P., Adams, T. N. et Brimacombe, J. K. (1983). Heat Transfer from Flames in a Rotary Kiln. *Metallurgical Transactions B*, p. 411-424.
- Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P. et Wallington, T. J. (2011). Global Lithium Availability. *Journal of Industrial Ecology*, volume 15, numéro 5, p. 760-775.

- Haigh, M. (1997). Spodumene: A source of the Versatile Element Lithium. *American Ceramic Society Bulletin*, volume 76, numéro 4, p. 75-78.
- Hatch, R. A. (1943). Phase Equilibrium in the System: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *American Mineralogist*, volume 28, numéro 9-10, p. 471-496.
- Hayes, E. T., Stenberg, W. M. et Williams, F. P. (1950). *Production of Lithium Chloride from Spodumene*. US 2533246, Californie, États-unis, 1-5 p.
- Hevia, R. P., Gil, C. et Carda, J. B. (2006). Mineral Treatment of Spodumene in the Ceramic Industry. Characterisation and Technological Use. *Qualicer*, p. 55-60.
- Isotani, S., Watari, K., Mizukami, A., Bonventi Jr, W. et Siuiti Ito, A. (2007). UV Optical Absorption Spectra Analysis of Spodumene Crystals from Brazil. *Physica B*, volume 391, p. 322-330.
- Jaskula, B. W. (2013). Lithium. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, volume 44, p. 1-12.
- Jewell, J. M., Spess, M. S., Ortolano, R. L. et Shelby, J. E. (1991). Effect of Heat-Treatment Temperature on the Properties of a Lithium Aluminosilicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 74, numéro 1, p. 92-97.
- Johnson, L. A. et McCauley, R. A. (2005). The Thermal Behaviour of Albite As Observed by DTA. *Thermochimica Acta*, volume 437, p. 134-139.
- Karmakar, B., Kundu, P., Jana, S. et Dwivedi, R. N. (2002). Crystallization Kinetics and Mechanism of Low-Expansion Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics by Dilatometry. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 85, numéro 10, p. 2572-2574.
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P. et Wallington, T. J. (2012). Global Lithium Resources: Relative Importance of Pegmatite, Brine and Other Deposits. *Ore Geology Reviews*, volume 48, p. 55-69.
- Klok, Harm-Anton. (2007). La calorimétrie différentielle à balayage. Dans *Sciences et techniques de l'ingénieur. École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.
http://sti.epfl.ch/webdav/site/sti/shared/smx/2007/TPII_DSC_LP.pdf (page consultée en 2013).
- Knickerbocker, S., Tuzzolo, M. R. et Lawhorne, S. (1989). Sinterable β -Spodumene Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 72, numéro 10, p. 1873-1879.
- Kotsupalo, N. P., Menzheres, L. T., Ryabtsev, A. D. et Boldyrev, V. V. (2010). Mechanical Activation of α -Spodumene for Further Processing into Lithium Compounds. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, volume 44, numéro 4, p. 503-507.

- Kyonka, J. C., Cook, R. L. (1954). *The Properties of Feldspars and Their Use in Whitewares*. University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, 1-34 p.
- Lantagne, G., Marcos, B. et Cayrol, B. (1988). Computation of Complex Equilibria by Nonlinear Optimization. *Computers & Chemical Engineering*, volume 12, numéro 6, p. 589-599.
- Li, C. et Peacor, D. R. (1968). The Crystal Structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II (β -Spodumene). *Zeitschrift für Kristallographie*, volume 126, numéro 8, p. 46-65.
- Liebau, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates - Structure, Bonding, and Classification*, 1st édition. Springer-Verlag, Germany, 347 p.
- London, D. (1984). Experimental Phase Equilibria in the System LiAlSiO_4 - SiO_2 - H_2O : A Petrogenetic Grid for Lithium-Rich Pegmatites. *American Mineralogist*, volume 69, p. 995-1004.
- London, D. et Burt, D. M. (1982). Lithium Aluminosilicate Occurrences in Pegmatites and the Lithium Aluminosilicate Phase Diagram. *American Mineralogist*, volume 67, p. 483-493.
- Lu, H. (2005). *Formation of β -Eucryptite and β -Spodumene from Topaz Mixtures*. Doctorat, School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia, 1-367p.
- Mast, E. (1989). *Lithium Production from Spodumene*. Master, McGill University, Montreal, Canada, 1-118 p.
- Mellor, J. W. (1930). *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Volume VI, Part II, Si, Silicates*, 1st édition. Longmans, Green and Co. LTD, London, England, 991 p.
- Nemaska Lithium (2014). Hydroxyde de lithium - L'avenir de l'énergie. Dans *Nemaska Lithium*.
http://www.nemaskalithium.com/documents/files/FactSheet/nemaska_FRANCAIS.pdf
(page consultée le 2014).
- Nordmann, A. et Cheng, Y. (1997). Crystallization Behaviour and Microstructural Evolution of a Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 Glass Derived from Spodumene Mineral. *Journal of Materials Science*, volume 32, p. 83-89.
- Pankratz, L. B., Weller, W. W. (1967). *Thermodynamic Properties of Three Lithium-Aluminum Silicates*. United States Bureau of Mines, Washington, DC, United States, 13 p.

- Parsons, I. (2010). Feldspars defined and described: a pair of posters published by the Mineralogical Society. Sources and supporting information. *Mineralogical Magazine*, volume 74, numéro 3, p. 529-551.
- Paucot, H., Potin-Gautier, M., Mermet, J. et Poussel, E. (2010). ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse. *Techniques de l'ingénieur*, p. 2012.
- Peray, K. E. et Waddell, J. J. (1972). *The Rotary Cement Kiln*. Chemical Publishing Co., Inc., New York, 194 p.
- Rawlings, R. D., Wu, J. P. et Boccaccini, A. R. (2006). Glass-Ceramics: Their Production from Wastes - A Review. *Journal of Materials Science*, volume 41, numéro 3, p. 733-761.
- RB Energy Inc (2014). *A Diversified Industrial Minerals Company* (Presentation) 1-35 p.
- Redeker, I. H. (1977). Flottation of Feldspar, Spodumene, Quartz and Mica from Pegmatites in North Carolina, USA. *Erzmetall: Journal for Exploration, Mining and Metallurgy*, volume 30, numéro 12, p. 566-572.
- Reifenstein, A. P., Kahraman, H., Coin, C. D. A., Calos, N. J., Miller, P. et Uwins, P. (1999). Behaviour of Selected Minerals in an Improved Ash Fusion Test: Quartz, Potassium Feldspar, Sodium Feldspar, Kaolinite, Illite, Calcite, Dolomite, Siderite, Pyrite and Apatite. *Fuel*, volume 78, numéro 12, p. 1449-1461.
- ResearchInChina (2009). *China Lithium Carbonate Industry Report*. ResearchInChina, Pékin, 1-11 p.
- RRUFF (2001). Spodumene-LiAlSi₂O₆. Dans *RRUFF Project*.
<http://rruff.info/doclib/hom/spodumene.pdf> (page consultée le 2013).
- Rustum Roy, Della M. Roy, E. F. Osborn (1950). Compositional and Stability Relationship Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 33, numéro 5, p. 152-159.
- Saidur, R., Hossain, M. S., Islam, M. R., Fayaz, H. et Mohammed, H. A. (2011). A Review on Kiln System Modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, numéro 15, p. 2487-2500.
- Schmidt, N. (2010). Hydrogeological and Hydrochemical Investigations at the Salar de Uyuni (Bolivia) with Regard to the Extraction of Lithium. *Freiberg Online Geology*, volume 26, p. 2014-1-142. http://tu-freiberg.de/fakult3/geo/fog/FOG_Vol_26.pdf
- Sharma, S. K. et Simons, B. (1981). Raman Study of Crystalline Polymorphs and Glasses of Spodumene Composition Quenched from Various Pressures. *American Mineralogist*, volume 66, p. 118-126.

- Siuiti Ito, A. et Isotani, S. (1991). Heating Effects on the Optical Absorption Spectra of Irradiated Natural Spodumene. *Radiation Effects and Defects in Solids*, volume 116, p. 307-314.
- Skinner, B. J. et Evans Jr, H. T. (1960). Crystal Chemistry of β -spodumene Solid Solutions on the Join $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *American Journal of Science*, volume 258, numéro A, p. 312-324.
- Smith, J. V. et Brown, W. L. (1988). *Feldspar Minerals - Volume 1 Crystal Structures, Physical, Chemical, and microtextural Properties*, 2e édition édition. Springer-Verlag, 828 p.
- Stilling, A., Černý, P. et Vanstone, P. J. (2006). The Tanco Pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and Bulk Compositions and Their Petrogenetic Significance. *The Canadian Mineralogist*, volume 44, p. 599-623.
- Talens Peiro, L., Villalba Mendez, G. et Ayres, R. U. (2013). Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM*, volume 65, numéro 8, p. 986-996.
- Vernon Barr, P. (1986). *Heat Transfer Processes in Rotary Kilns*. Doctorat, University of British-Columbia, Vancouver, Canada, 1p.
- Wang, M. C., Hon, M. H. et Yen, F. S. (1987). Crystallization of β -Spodumene in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System. *Journal of Crystal Growth*, volume 84, numéro 4, p. 638-646.
- White, G. D., McVoy, T. N. (1958). *Some Aspects of the Recovery of Lithium from Spodumene*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1-17 p.
- Wietelmann, U., Bauer, R. J. (2000). Lithium and Lithium Compounds. Dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012*, 6th édition. John Wiley and Sons, p. 339-366.